



**Departamento de Física**  
**Barranquilla - Colombia**

**Efectos de vacancias y adsorción de H en g-GaN**

**Roberto Carlos González Ariza**

# **Efectos de vacancias y adsorción de H en g-GaN**

Presentado por:

**Roberto Carlos González Ariza**

**Tesis de Maestría**

Director:

**Dr. Rafael Julián González Hernández**

Departamento de Física y Geociencias  
Universidad del Norte - Colombia

Co-Directora:

**Dra. Ma. Guadalupe Moreno-Armenta**

Departamento de Nanoestructura  
UNAM - México

**Universidad Del Norte**

Departamento de Física  
Barranquilla 2018

Página de aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la

**Universidad del Norte**

Para otorgar el título de

Maestría en Física Aplicada

**Director de Tesis**

---

**Dr. Rafael Julián González Hernández**

Departamento de Física y Geociencias, Universidad del Norte

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Rafael González Hernández, por su dirección, su motivación, por compartir su conocimiento y enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible.

Muchas gracias a los investigadores Dr. William López, Dra. Ma. Guadalupe Moreno y Msc. Álvaro González por su participación en esta investigación.

También agradezco a todos los profesores del departamento, a mis compañeros y amigos por cada ayuda y por todos esos momentos que compartimos.

Los cálculos de la investigación se realizaron en el cluster GRANADO de la Universidad del Norte y MIZTLI proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-150 de la Universidad Autónoma de México

No quiero terminar sin agradecer a mi familia por su gran apoyo, a mi amada esposa y mis dos hijos hermosos por su paciencia y comprensión.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Marco Teórico</b>	<b>12</b>
2.1	Aproximación de Born-Oppenheimer	13
2.2	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	15
2.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	16
2.4	Ecuaciones de Kohn-Sham	17
2.5	Aproximaciones para <i>Exc</i>	20
2.6	Implementación de Ondas Planas y Pseudopotenciales	21
2.6.1	Conjunto de Ondas Planas.	21
2.6.2	Aproximación del pseudopotencial	23
2.7	Estabilidad del Sistema	25
<b>3</b>	<b>Estructura Cristalina y Método Computacional</b>	<b>28</b>
3.1	Estructura Cristalina	28
3.2	Método Computacional.	30
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>31</b>
4.1	Fase Grafeno de Nitruro de Galio (g-GaN)	32
4.2	Vacancias en g-GaN	36
4.2.1	Vacancias de Galio en g-GaN	36
4.2.2	Vacancias de Nitrógeno en g-GaN.	46
4.3	Adsorción de Hidrógeno en g-GaN.	53
4.3.1	Adsorción de H encima de Ga.	53
4.3.2	Adsorción de H encima de N.	62
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>Publicaciones y presentaciones</b>	<b>76</b>

## RESUMEN

En esta tesis de maestría se muestra el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de la monocapa hexagonal (tipo panal de abeja) de nitruro de galio (g-GaN) al introducir vacancias de galio y nitrógeno con diferentes estados de carga; también se estudió la adsorción de átomos de hidrógeno con diferentes concentraciones sobre las posiciones de galio y nitrógeno. Todo lo anterior se realizó utilizando cálculo de primeros principios dentro del formalismo de la Teoría Funcional de Densidad (DFT: Density Functional Theory) y la aproximación de pseudopotenciales.

El estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de sistemas bidimensionales como el g-GaN al introducirle vacancias y adsorciones es importante hoy día, por las excelentes propiedades de los sistemas 2-D como el grafeno y las aplicaciones en la industria electrónica por parte del sistema 3-D de GaN (w-GaN). Sumado a lo anterior, se tiene el descubrimiento de un método de crecimiento de materiales 2-D en el 2016, al igual que el aumento de estudio teóricos a materiales bidimensionales, donde se demuestra que este tipo de estudio contribuye en la consecución de nuevos materiales que se puedan emplear principalmente en la construcción de dispositivos electrónicos de bajos consumo y alta eficiencia.

Iniciamos este estudio con la caracterización de la celda limpia del g-GaN, obteniendo sus propiedades estructurales y electrónicas mediante el análisis de las constantes de red, energía de cohesión, análisis de transferencia de carga y estructuras de bandas. Posteriormente se introducen las vacancias (Ga-N) con diferentes estados de carga y la adsorción de hidrógeno para diferentes concentraciones utilizando el método de la supercelda y así calcular la energía total y estabilidad del sistema.

Se encontró que es más estable energeticamente la formación de vacancias de nitrógeno respecto a las vacancias de galio. La configuración más estable en el caso de la adsorción se presentó cuando el H se adsorbe sobre el

átomo de N. Al introducirle vacancias de Ga y N, como la adsorción de H  
encina de Ga, se presenta un magnetismo no convencional en el g-GaN  
convirtiéndolo en candidato potencial para aplicaciones en espintrónica.

# 1 INTRODUCCIÓN

Cuando observamos a nuestro alrededor los grandes avances tecnológicos de los últimos tiempos y tratamos de pensar en un futuro maravilloso, lleno que grandes cambios y tecnología inimaginable, debemos saber que todos los dispositivos actuales están basados en silicio, el silicio es un semiconductor abundante y con excelentes propiedades y aplicaciones en la industria electrónica y microelectrónica[1].

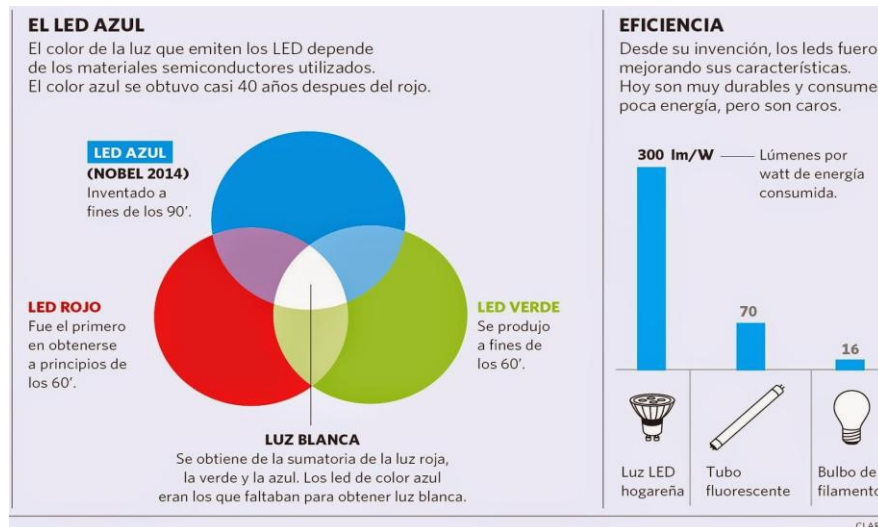
El silicio presenta algunos interrogantes en su futuro cercano, tal como lo predijo la ley de Moore, esta ley afirma que el número de transistores de un microprocesador se duplicaría cada cierto tiempo y según esta ley el silicio llego a sus límites[2]. Los procesadores actuales se fabrican utilizando la tecnología de 14 nanómetros, esto nos indica la distancia entre cada transistor en un chip. Con más transistores en un menor espacio, conllevara a un mayor calor generado, que para el silicio se convierte en un problema la disipación de este calor[3].

Todo indica que la solución a estos problemas es un nuevo material, por lo que la comunidad científica le apuesta a dispositivos basados en los nitruros III-V, en particular al nitruro de galio (GaN), teniendo en cuenta que en los últimos años el GaN se ha convertido en el semiconductor con grandes aplicaciones en dispositivos emisores de luz (LEDs), en diodos laser para blu ray y como también en la construcción de transistores[1, 4].

El nitruro de galio es un material prometedor debido a ser un semiconductor de banda prohibida directa aproximada de 3.4 eV, ideal para la construcción de dispositivos optoelectrónicos que trabajan en el límite azul – ultravioleta (UV)[4, 5]. Entre los dispositivos optoelectrónicos construidos con este nitruro están los LEDs, presentando una gran ventaja frente a las lámparas incandescentes convencionales, como es un consumo menor y un tiempo de vida hasta 10 veces mayor.



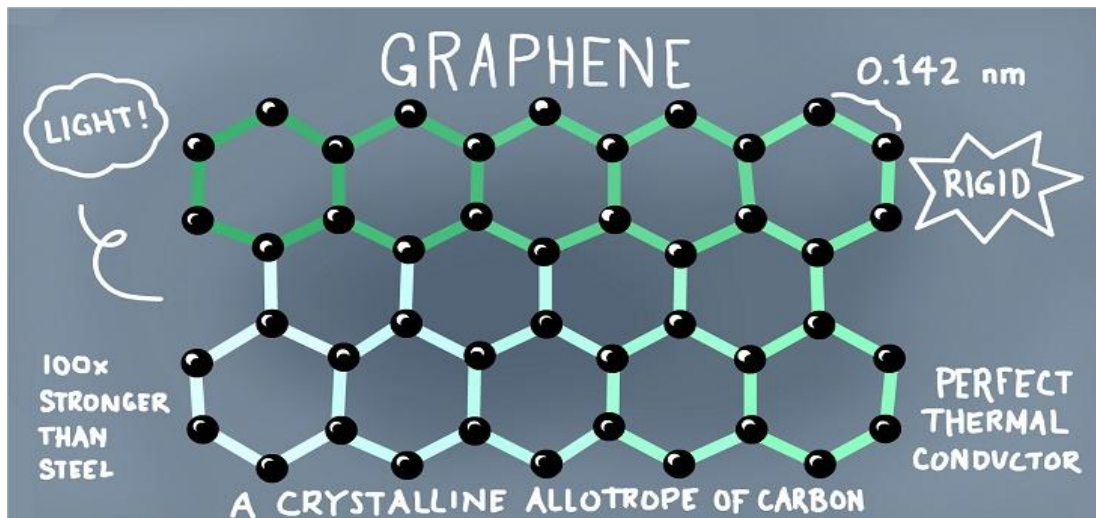
Los profesores japoneses Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura ganaron el nobel de física 2014, por la invención del led azul[4]. Con este descubrimiento se logro obtener la iluminación led blanca, que se utiliza en los celulares, televisores, vehículos o en los hogares.



Tomado de: <http://www.fierasdelaingenieria.com/iluminando-el-futuro-a-traves-del-nitruro-de-galio/>

Con esta nueva tecnología se logra disminuir el consumo de energía, hasta en un 70%, por otra parte el uso de este tipo de iluminación contribuye en preservar la naturaleza al ser menos contaminante y más duradero que la iluminación convencional.

Cuando hablamos de nuevos materiales para la solución de dichos problemas en la industria electrónica debemos mencionar el más famoso de estos materiales, el grafeno. Andre Geim y Konstantin Novoselov son dos científicos de origen ruso que trabajan en el reino unido y recibieron el nobel de física del 2010, por la obtención de un nuevo material, el grafeno [6].



Tomado de: <http://nosolotendencias.es/la-revolucion-del-grafeno/>

Este material está formado de átomos de carbono, dispuestos en una estructura hexagonal, con el espesor un átomo de carbono [7, 8]. El material lo obtuvieron retirando capas de átomos de carbono con una cinta adhesiva de un bloque de grafito, hasta lograr aislar una lámina de carbono con el espesor de un átomo. Al tener el espesor de un átomo se dice que es monocapa o un material en 2-D.

Los sistemas bidimensionales (2-D), principalmente el grafeno [9, 10] y materiales como el nitruro de boro [11], han despertado recientemente un interés en la comunidad científica debido a sus novedosas propiedades que permiten entre otras, aplicaciones en espintrónica [12] y la creación de biosensores [13]. Entre estos materiales se encuentra además la fase grafeno del nitruro de galio (g-GaN) [14, 15, 16], donde los átomos de Ga y N tiene un arreglo hexagonal tipo panal de abeja [17]. Recientemente, el g-GaN se ha logrado crecer experimentalmente mediante un encapsulado entre dos laminas de grafeno[18], lo que nos indica la viabilidad en los recientes estudios teóricos [7, 8, 12]de este material bidimensional.

Para aplicaciones en espintrónica es necesario que los materiales tengan algunas propiedades especiales, entre ellas que sean magnéticos [19]. El g-GaN en su estado puro es no magnético, por lo que se le deben introducir

defectos para la generación de magnetismo como vacancias o adsorción de átomos en la superficie del g-GaN. Los adsorbatos de hidrógeno (H) han sido empleados para generar magnetismo en sistemas bidimensionales como el nitruro de boro [20], carburo de silicio [21] y otros sistemas 2D [22]. Por ejemplo, para el caso de H adsorbido sobre BN, se observa un comportamiento “*half-metallic*” con una brecha de energía indirecta de 5,05eV para espín minoritario cuando se adsorben átomos de H encima del boro [20]. También se ha generado experimentalmente magnetismo local cerca de los átomos de H adsorbidos sobre láminas de grafeno[23]. Lo anterior indica que la adsorción de H podría ser un método eficiente para la inducción de magnetismo en sistemas bidimensionales.

Para el caso de las vacancias en algunos materiales bidimensionales como el nitruro de boro [24], se generó magnetismo localizado en sus átomos, convirtiéndolo en un material con potencial para aplicaciones de espintrónica. Además del nitruro de boro las vacancias generan propiedades interesantes en el GaN en su fase wurtzita, con una brecha de energía directa en el punto  $\Gamma$  de 2.21eV ideal para la construcción de dispositivos de luminiscencia amarilla [25, 26] y algunas otras propiedades que generan las vacancias en sistemas bidimensionales [27, 28]. Por tanto, en el presente trabajo se estudia teóricamente la posibilidad de obtener un momento magnético diferente de cero al introducir vacancias y en el proceso de adsorción de H sobre la monocapa de nitruro de galio.

## 2 MARCO TEÓRICO

En la actualidad la utilización de métodos computacionales para simular el comportamiento de los sistemas físicos ha ganado mucho terreno debido a la cercanía de los resultados obtenidos con los procesos reales. En este trabajo utilizamos los métodos *ab initio* o de primeros principios los cuales no utilizan información experimental. Los métodos *ab initio* se han constituido en uno de los métodos más utilizados cuando se intenta resolver un sistema de muchos cuerpos que se podían describir como muchos núcleos y electrones interactuando mutuamente por fuerzas coulombianas. Este tipo de sistemas que incluye la interacción de muchas partículas cercanas al número de avogadro están descritos por el Hamiltoniano con  $N_e$  electrones y  $N_i$  núcleos.

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.1)$$

En la ecuación (2.1),  $M_I$  representa la masa y  $Z_I$  el número atómico del núcleo  $I$ , las posiciones del electrón  $i$  y del núcleo  $I$  están representados por  $\vec{r}_i$  y  $\vec{R}_I$ , respectivamente. El primer y segundo término representan la energía cinética de los núcleos y de los electrones. El tercer y cuarto término es la repulsión coulombiana entre los núcleos y entre los electrones, respectivamente. El quinto término representa la atracción coulombiana entre los núcleos y electrones. En las ecuaciones se utilizará las unidades atómicas  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ .

Podemos conocer todas las propiedades del sistema estudiado al solucionar la ecuación de Schrodinger:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}). \quad (2.2)$$

Donde  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  es la función de onda del sistema de muchos cuerpos y  $E$  es la energía total del sistema. Esta ecuación es muy difícil de resolver ya que la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos, por lo que es necesario introducir algunas aproximaciones para reducir su complejidad.

## 2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Con esta aproximación se logra reducir la complejidad de la ecuación (2.2), permitiéndonos desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema trabajado. La aproximación Born-Oppenheimer se fundamenta en el hecho que la masa de los electrones es mucho menor a la de los núcleos, por lo tanto la velocidad de los electrones es mayor, considerando que los electrones responden rápidamente al movimiento de los núcleos. De esta forma para los electrones los núcleos están de manera estacionaria permitiendo estudiar el comportamiento de estos de manera independiente, tomando un potencial externo  $v_{ext}$  que resulta de la interacción coulombiana de los electrones y núcleos[29]. En esta aproximación, la función de onda  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  se puede desacoplar de la forma:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})\chi(\{R_I\}) \quad (2.3)$$

En la ecuación (2.3)  $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$  representa la función de onda electrónica y  $\chi(\{R_I\})$  es la función de onda nuclear. La función de onda electrónica es

sólo función de  $\{r_i\}$ , con las coordenadas  $\{R_I\}$  como parámetros, con lo que se muestra que los electrones se mueven en un potencial generado por los núcleos estacionarios. Con esta función de onda electrónica se satisface la ecuación de Schrodinger independiente de los tiempos para la configuración de los núcleos estacionarios.

$$\hat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.4)$$

Donde el Hamiltoniano para el sistema electrónico, viene expresado como:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.5)$$

El Hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos en el campo promedio generado por los electrones  $\langle E_e(\{R_I\}) \rangle$  es:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle$$

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{R_I\}) \quad (2.6)$$

Donde:

$$U(\{R_I\}) = \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \langle E_e(\{R_I\}) \rangle \quad (2.7)$$

La función  $U(\{R_I\})$  representa una superficie de energía potencial. Esto quiere decir que con la aproximación Born-Oppenheimer el movimiento de los núcleos es independiente al movimiento electrónico siguiendo la superficie de energía potencial presentada por la ecuación (2.7). El siguiente inconveniente es resolver el problema electrónico, debido al elevado número de grados de libertad y las interacciones que producen el gran número de electrones involucrados [29]. Para solucionar el problema electrónico usaremos el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT), el cual es uno de los métodos *ab-initio* más usados en los últimos años para predecir las propiedades electrónicas de materiales.

## 2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Este modelo teórico permite resolver la parte electrónica de la interacción de muchas partículas tratándolo como una nube de electrones moviéndose con un potencial efectivo, este potencial no se conoce con exactitud pero hay diferentes métodos para su tratamiento. Utilizando la densidad electrónica  $\rho(r)$  como una función que sólo depende de tres variables  $(x, y, z)$ , mientras que la función de onda polieletrónica requiere tres variables por cada uno de los electrones del sistema. Los principios teóricos de la DFT se fundamentan en los teoremas de Hohenberg-Kohn en 1964 [30] y Kohn-Sham en 1965 [31].

## 2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg-Kohn demostraron que la energía total de un gas de electrones es una funcional única de la densidad electrónica. El valor mínimo del funcional de energía total es la energía del estado base.

El trabajo de Hohenberg-Kohn se resume en dos teoremas:

**Teorema 2.1.** *Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base  $\rho(r)$ , de un sistema de muchos electrones y el potencial externo  $v_{ext}(r)$ .*

De este primer teorema se deduce el siguiente corolario,

**Corolario 2.1.1.** *El valor esperado de cualquier observable del estado base es un funcional único de la densidad electrónica del estado base. Esto es,  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(r)]$ .*

Lo que garantiza que las propiedades del estado base de un sistema polieletrónico en presencia de un potencial externo, son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

**Teorema 2.2.** *Sea  $\hat{O}$  el operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , el funcional de energía total del estado base  $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$  tiene la forma*

$$E_{v_{ext}}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{F}_{KH} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

Donde  $\hat{F}_{HK}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$  es universal para todos los sistemas de muchos electrones. El valor mínimo del funcional  $E_{v_{ext}}[\rho(r)]$  corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor



mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo  $v_{ext}$ .

Estos teoremas, se observa que conociendo la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho(r)$ , correspondiente a un potencial externo  $v_{ext}(r)$ , se pueden conocer las propiedades de un sistema en su estado base. Lo que permitió a Kohn y Sham idear un método para calcular la energía total del sistema a partir de la densidad electrónica del estado base.

## 2.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

El tratamiento que le dieron Kohn y Sham fue incorporar un método variacional con la siguiente suposición: para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado base coincide con la del sistema interactuante. Kohn-Sham convierten el problema de muchos electrones interactuantes en electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo. Luego tratan la energía cinética de los electrones interactuantes como equivalente al sistema no interactuante o de referencia, con esto logran reescribir el funcional universal, obteniendo un funcional conocido como energía total de Kohn-Sham [31].

El funcional de energía de Kohn-Sham viene dado por:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_o[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] \quad (2.9)$$

Donde  $\rho(r)$  es la densidad electrónica que minimiza la energía total de Kohn-Sham (ecuación 2.9),  $T_o[\rho(r)]$  representa el funcional de la energía cinética de los electrones del sistema no interactuante,  $E_H[\rho(r)]$  representa el funcional de la energía al potencial de Hartree,  $E_{ext}[\rho(r)]$  es el funcional de la energía del potencial externo y  $E_{xc}[\rho(r)]$  es el funcional de la energía de

intercambio y correlación, donde se muestra como la suma del funcional de la energía de intercambio y el funcional de la energía de correlación, en esta se incluyen todas las energías que no se tuvieron en cuenta en los términos anteriores. Esta energía de correlación se asocia a que el movimiento de los electrones está influenciado por los de más electrones, debido a la repulsión coulombiana entre ellos. La energía de intercambio nos dice que dos electrones con espín iguales no deben encontrarse en el mismo estado cuántico según el principio de exclusión de Pauli.

Solucionando las ecuaciones de Kohn-Sham se obtienen las funciones de ondas  $\psi(r)$  que minimizan el funcional de energía total de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.10)$$

$$v_{eff}(r) = v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham permiten reducir el problema de muchos electrones interactuantes a un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo. Solucionando las ecuaciones (2.10) podemos obtener de modo práctico la densidad electrónica del estado base:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.10) el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación están definidos por:

$$v_H[\rho(r)] = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.12)$$

$$v_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.13)$$

Como se observa en las ecuaciones (2.12) y (2.13) el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación dependen de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , la cual depende a su vez de las funciones  $\psi(r)$  que se buscan. Lo que nos indica que para resolver el problema electrónico se debe establecer un proceso autoconsistente.

Hasta ahora, con las ecuaciones de Kohn-Sham muestran una exactitud en la solución del problema, sin embargo el potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}$ , no se conoce con exactitud, por lo que es necesario acudir a potenciales aproximados para encontrar este término.

## 2.5 Aproximaciones para $E_{xc}$

La primera aproximación para el término  $E_{xc}$  fue presentada en el trabajo de Hohenberg y Kohn [30], esta aproximación consiste en obtener los resultados para un gas de electrones homogéneo. A esta aproximación se le conoce como aproximación de densidad local (*Local Density Approximation*, LDA). La expresión para este funcional de intercambio y correlación esta dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (2.14)$$

Donde el término  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  representa la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones de densidad igual  $\rho(r)$ . Con esta aproximación se pueden obtener constantes de red cercanos a los valores experimentales de algunos metales, pero no es así para semiconductores y aislantes ya que en estos materiales subestima el valor de las constantes de red [32].

Para moléculas es necesaria la implementación de aproximaciones más complejas, considerando que el funcional de intercambio y correlación no solo depende de la densidad de un punto, sino de las variaciones que puedan existir alrededor de este punto. Esta aproximación se le conoce como aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA). El Funcional de intercambio y correlación se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(r) F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.15)$$

Los funcionales  $F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))$ , más utilizados son [29]: Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) o

por Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE). Este último es el implementado en el presente trabajo.

## 2.6 Implementación de Ondas Planas y Pseudopotenciales

### 2.6.1 Conjunto de Ondas Planas.

En los sólidos cristalinos existen potenciales de interacción, estos potenciales se pueden expresar utilizando ondas planas. Esta deducción se realiza empleando el teorema de Bloch, en el cual la función de onda electrónica de un sistema periódico se puede expresar como una suma de ondas planas. Se escribe la siguiente manera:

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (2.16)$$

Donde  $e^{ik \cdot r}$ , representa una onda plana con vector de onda  $k$ , y  $u_i(r)$  corresponde a una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, esta función periódica se puede expandir usando un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_{i,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.17)$$

Donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria  $V = (a_1 \cdot a_2 \times a_3)$ ,  $G$  los vectores de la red recíproca  $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$  y,  $a_i$  y  $b_j$  son los vectores primitivos de la red cristalina y recíproca, respectivamente. Estos vectores deben cumplir  $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ .

Remplazando la ecuación (2.17) en (2.16), la función de onda electrónica de Kohn-Sham se puede escribir con ondas planas como:

$$\psi_i(r) = \psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i(k+G)r} c_{n,k}(G) \quad (2.18)$$

Donde  $k$  es un vector de la primera zona de Brillouin y  $n$  es el índice de banda. Si remplazamos esta ecuación (2.18) en la ecuación de Kohn-Sham (2.10), se obtiene un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la siguiente forma:

$$\sum_{G'} \left\{ -\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + V_{eff}(G, G') \right\} c_{n,k}(G') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (2.19)$$

Donde  $\frac{1}{2} |k + G|^2$ , en la práctica se limita por un valor máximo de la energía cinética, llamado energía de corte ( $E_{cut}$ ), por la expresión:

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (2.20)$$

Con un valor óptimo de energía de corte ( $E_{cut}$ ), se puede controlar y mejorar el número de ondas planas empleadas en la expansión.

## 2.6.2 Aproximación del pseudopotencial

Trabajar con una base de ondas planas es inteligente, pero cuando se necesita representar las funciones de onda de los electrones cercanos al núcleo atómico (*core*) se presenta un problema serio, debido a que se necesitarían un gran número de ondas planas para representar las rápidas oscilaciones en esta región. Para solucionar este problema se recurre a la aproximación del pseudopotencial, esta aproximación se fundamenta en que los electrones del *core*, no presentan ninguna interacción con los átomos vecinos, ya que están fuertemente ligados a su núcleo. De esta forma a los electrones internos (*core*) se les puede tratar con una aproximación de *core* congelado, al considerar a estos electrones fijos a sus núcleos, formando un solo ente. De esta forma la aproximación reemplaza el potencial iónico fuerte por un pseudopotencial más suave. Las funciones de ondas de los electrones de esta región (*core*), se reemplazan por un conjunto de funciones de onda más suaves llamadas pseudofunciones sobre las cuales actúa un pseudopotencial. Al utilizar las pseudofunciones se reduce el número de ondas planas y simplifica el cálculo.

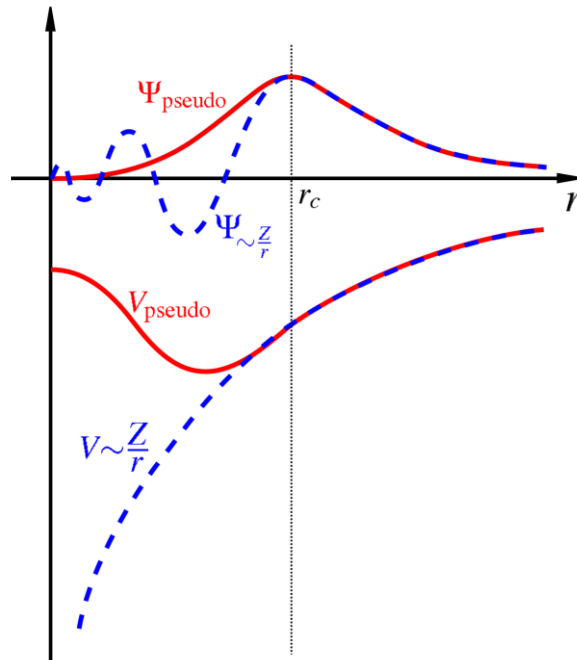


Figura 2.1: Representación grafica de un pseudopotencial, línea discontinua es la función de onda real y la pseudofunción presentado en las líneas continuas, con sus correspondientes pseudopotenciales

En la Figura 2.1. Tenemos un pseudopotencial, donde se observa la función de onda real (línea discontinua) con rápidas oscilaciones en la región del *core* por acción de la fuerte interacción del potencial iónico. En cuanto la pseudofunción de onda y el pseudopotencial son funciones mucho más suaves que se podrían representar con un número razonable de ondas planas.

## **Pseudopotenciales Ultrasuaves y PAW**

Los pseudopotenciales ultrasuaves (*ultrasoft pseudopotentials, uspp*) nacieron debido a la dificultad en la utilización de un gran número de ondas planas de los pseudopotenciales que conservan la norma (*norm-conserving pseudopotentials*). Los pseudopotenciales ultrasuaves fueron propuestos en 1990 por Vanderbilt [33, 34]. Lo que buscaba era eliminar la condición de conservación de la norma, como consecuencia de obtenían pseudofunciones de onda que no se encuentran normalizados, como también una densidad electrónica incompleta.

Este tipo de pseudopotencial al no conservar la carga permite que se empleen energías de corte menores a los pseudopotenciales que conservan la norma. Al comparar los pseudopotenciales que conservan la norma, los pseudopotenciales ultrasuaves producen mejores replicas de los estados de referencia. Por estas razones los pseudopotenciales ultrasuaves son de gran importancia en la utilización de cálculos computacionales.

Posterior a la aparición de los pseudopotenciales ultrasuaves, Blöchl propuso el método de las ondas aumentadas por proyectores (*Projector Augmented-Waves, PAW*)[35], es este trabajo Blöchl combina los métodos de ondas aumentadas (*Augmented Plane Waves, APW*) y los pseudopotenciales. Donde obtuvo como resultado un formalismo exacto de *all-electron* que en su aplicación presenta resultados muy similares a los del esquema de pseudopotenciales ultrasuaves y los otros métodos *all-electron*. Debido al desarrollo de los métodos ultrasuaves y PAW se solucionaron problemas de costos computacionales cuando se empleaban los pseudopotenciales que conservan la norma.



## 2.7 Estabilidad del Sistema

La estabilidad estructural y energética de un sistema la podemos estudiar combinando el método *ab-initio* con algunos conceptos de la termodinámica. Para ello debemos minimizar la energía de formación al crear un defecto, con la minimización de dicha energía podemos determinar el equilibrio y gasto en la formación de dichos defectos.

La energía de formación del sistema del defecto se puede expresar como:

$$E^f = G(p, T, n_i)_{sistema} - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i \quad (2.21)$$

Donde  $n_i$  es el número de átomos de la especie  $i$  con potencial químico  $\mu_i$ , y  $G(p, T, n_i)_{sistema}$ , es la energía libre de Gibbs de la estructura la cual se expresa de la siguiente manera:

$$G(p, T, n_i)_{sistema} = E_{tot}^{sistema} + PV - TS \quad (2.22)$$

Donde  $E_{tot}^{sistema}$  es la energía interna total del sistema,  $P$  es la presión,  $T$  es la temperatura y  $S$  la entropía. Como se puede observar en las ecuaciones (2.21) y (2.22), el cálculo de la energía de formación depende de variables termodinámicas. La dependencia de la presión y la temperatura se desprecia en este tipo de sistemas trabajando a  $P = 0$  y  $T = 0$ , y por las pequeñas contribuciones de la entropía ( $S$ ) a la energía de formación[36].

La energía de formación del sistema con  $P = 0$  y  $T = 0$  se expresa como:

$$E^f = E_{tot}^{sistema} - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i \quad (2.23)$$

En la ecuación (2.23), al no incluir las contribuciones de la entropía vibracional al considerar  $T = 0$ , no se obtendrá la energía de formación absoluta, por consiguiente debemos considerar un sistema de referencia. Para determinar el sistema de referencia, la energía total del sistema ( $E_{tot}^{sistema}$ ) debe ser remplazada por  $E_{tot}^{sistema} - E_{tot}^{limpia}$  en la ecuación (2.23) y tomando como energía de referencia  $E_{tot}^{limpia}$ , que para nuestro sistema estudiado es la energía total de la celda limpia de g-GaN.

$$E^f = E_{tot}^{sistema} - E_{tot}^{limpia} - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i \quad (2.24)$$

El potencial químico se define como la variación de la energía libre de Gibbs con respecto al número de átomos de la especie  $i$  ( $\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$ ). El potencial químico del sistema estudiado involucra el potencial químico del Ga y N, este potencial químico se encuentra asociado a las condiciones de crecimiento experimental del material, que pueden ser ricas en Ga o ricas en N.

Para que el sistema se encuentre en equilibrio térmico se debe cumplir:

$$\mu_{GaN(vol)} = \mu_{Ga} + \mu_N \quad (2.25)$$

Con esta ecuación (2.25), se escogen las condiciones de frontera de los potenciales químicos, buscando que no se creen fases no deseadas como la formación del Ga en volumen y la molécula de  $N_2$ .

Para ello se debe cumplir las siguientes condiciones:

$$\mu_{Ga} < \mu_{Ga(vol)}(p, T) \quad \text{y} \quad \mu_N < \mu_{N_2}(p, T) \quad (2.26)$$

En la ecuación (2.26),  $\mu_{Ga(vol)}$  es la energía del átomo de Ga en fase ortorrómbica ( $E_{Ga(vol)}$ ) y  $\mu_{N_2}$  es la energía total del átomo molécula ( $1/2 E_{N_2}$ ). La combinación de las ecuaciones (2.25) y (2.26) establecen los límites de los potenciales químicos del Ga y N cuando el sistema permanece en equilibrio con su entorno.

$$\mu_{Ga(vol)} - \Delta H_f \leq \mu_{Ga} \quad \text{y} \quad \mu_{N_2} - \Delta H_f \leq \mu_N \quad (2.27)$$

Donde  $\Delta H_f$  es la energía de formación del GaN, para un análisis más detallado de los límites de los potenciales químicos ver referencia [36].

### 3 ESTRUCTURA CRISTALINA Y MÉTODO COMPUTACIONAL

#### 3.1 Estructura Cristalina

En el presente capítulo estudiaremos la monocapa hexagonal, esta estructura cristalina es una de las cinco estructuras bidimensionales que existen. Una monocapa hexagonal es una nanoestructura bidimensional, se le considera bidimensional debido a que su espesor es de un átomo y también se le conoce como tipo panal de abeja. Esta estructura está conformada a partir de una celda primitiva de dos vectores unitarios  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , estos vectores forman un ángulo interno de  $60^\circ$  con una magnitud de  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ , donde el parámetro de red es  $a = \sqrt{3}a_0$ , y  $a_0$  es la distancia del enlace interatómico. La red de Bravais de nuestro sistema trabajado (g-GaN), es una red hexagonal que hace parte de las cinco redes bidimensionales que existen, esta red hexagonal bidimensional está compuesta por dos sub-redes triangulares (ver Figura 3.1.) y con sus vectores base forman un ángulo de  $120^\circ$  y pertenecen al grupo espacial (P6/mm) número 186.

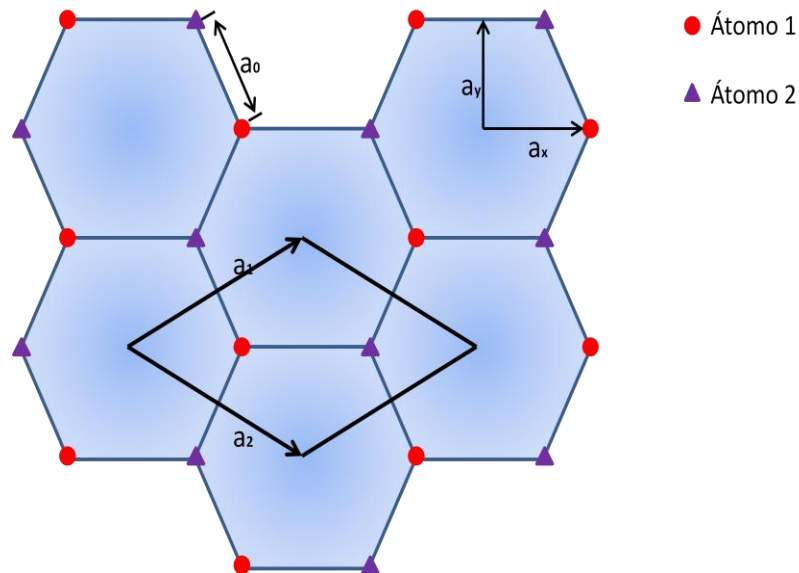


Figura 3.1: Monocapa Hexagonal de dos tipos de átomos, Celda unitaria definida por los vectores  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ .

En la Figura 3.1 se observan los vectores unitarios los cuales se pueden escribir de la siguiente forma:  $\vec{a}_1 = \vec{a}_x + \vec{a}_y$  y  $\vec{a}_2 = \vec{a}_x - \vec{a}_y$ , donde  $\vec{a}_x = \sqrt{3}a\hat{x}/2$  y  $\vec{a}_y = a\hat{y}/2$ . La red recíproca se forma a partir de los vectores  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$ , los cuales se deducen utilizando la expresión  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Los vectores de la red recíproca se pueden expresar como:  $\vec{b}_1 = \vec{b}_x + \vec{b}_y$  y  $\vec{b}_2 = \vec{b}_x - \vec{b}_y$ , donde  $\vec{b}_x = 2\pi\hat{k}_x/(\sqrt{3}a)$  y  $\vec{b}_y = 2\pi\hat{k}_y/a$ .

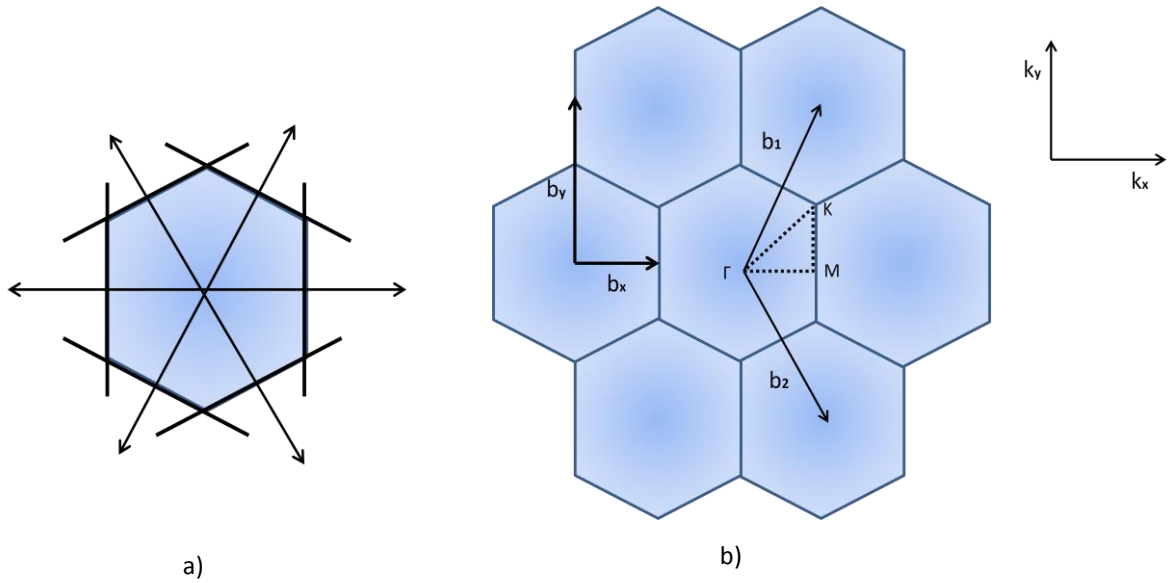


Figura 3.2: Espacio recíproco. a) Primera zona de Brillouin y b) Caminos de alta simetría  $\Gamma$ , K, M.

En la Figura 3.2. Se observa la primera zona de Brillouin y los puntos de alta simetría ( $\Gamma$ , K, M), a partir de esta zona se pueden estudiar las propiedades electrónicas de los sistemas.

Los puntos de alta simetría de una monocapa hexagonal son:

$$\Gamma = (0,0), K = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right), M = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$$

### 3.2 Método Computacional.

Para el estudio de vacancias y adsorción de H en la fase grafeno de nitruro de galio (g-GaN), se realizaron cálculos de primeros principios para conocer las propiedades del estado fundamental del g-GaN, utilizando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT)[37],[38], usando el paquete computacional VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*)[39].

Las ecuaciones de Kohn-Sham fueron resueltas auto-consistentemente para ambas polarizaciones del espín. Se optimizó un valor de 460eV como energía de corte ( $E_{cut}$ ) para la expansión de la base de ondas planas, como se observa en la ecuación (2.19). Este parámetro determina el tamaño de la base para la función de onda. Las interacciones electrón-ion se manejaron con pseudopotenciales atómicos ultrasuaves, para la energía de intercambio y correlación se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[40], descrita en la ecuación (2.15), los cuales han demostrado que son muy eficientes para el tipo de sistemas trabajados. La aproximación PBE se describe en el término  $E_{xc}$ , de la ecuación (2.9) como se menciona en la fundamentación teórica.

En la integración de la primera zona de Brillouin se utilizó una malla equidistante de puntos  $k$ , generados por el esquema de Monkhorst-Pack[41]. Para modelar las vacancias de Ga y N con diferentes estados de carga se realizó una supercelda 6x6x1 de g-GaN. Los cálculos se corroboraron además en una supercelda 4x4x1 y una supercelda de 8x8x1 de g-GaN. Para estudiar la adsorción de hidrógeno en g-GaN, se modificó el tamaño de la supercelda para geometrías 1x1x1, 2x2x1, 4x4x1, 6x6x1 y 8x8x1 de g-GaN, lo que representa concentraciones de hidrógeno de 33.33%, 11.11%, 3.03%, 1.36% y 0.77% respectivamente. Las posiciones de todos los átomos de las vacancias y las adsorciones se relajaron en cada una de las superceldas trabajadas. En los cálculos de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi se utilizó la técnica de *smearing* propuesta por Methfessel-Paxton [42], cuyo parámetro *smearing* con ancho fue  $\sigma = 0.272$  eV. Con estos parámetros aseguramos una convergencia de energía total menor a 1 meV.

## 4 RESULTADOS

En el presenta trabajo analizamos los efectos producidos por vacancias cargadas de Ga y N, pero también el comportamiento del sistema bidimensional de nitruro de galio al adsorber átomos de H encima del Ga o N respectivamente. Antes de esto debemos saber que en el nitruro de galio a condiciones de presión y temperatura ambiente, la fase más estable es la del sistema cristalino hexagonal con estructura wurtzita, de las cuales es una de las más empleadas en la actualidad para la construcción de algunos dispositivos electrónicos.

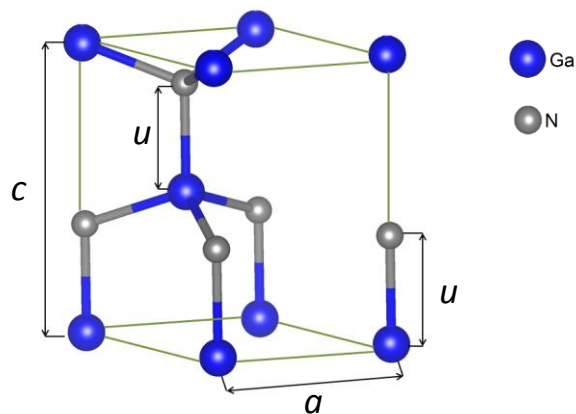


Figura 4.1. Estructura hexagonal wurtzita celda unitaria

La estructura cristalina wurtzita es de la forma del sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ), con grupo espacial  $P6_3mc$  (# 186). Como se observa en la Figura 4.1, su celda unitaria está formada por 4 átomos dos de cada especie ordenados de la forma ABAB (Ga-N-Ga-N), coordinados de forma tetraédrica. La estructura wurzita tiene dos constate de red  $a$  y  $c$ , un parámetro llamado  $u$  que nos da la mínima distancia entre cada especie de átomo.

## 4.1 Fase Grafeno de Nitruro de Galio (g-GaN)

Las novedosas propiedades que ha presentado el grafeno [13, 12] han motivado a la búsqueda de materiales con características similares [7, 8, 43]. El grafeno es un material muy fino que tiene el espesor de un átomo, y es considerado una monocapa o un material en dos dimensiones (2-D)[44]. De manera similar al grafeno se pueden estudiar formas alotrópicas de nuevos materiales [45, 14, 46] como es el caso del nitruro de galio (GaN) [47, 28]. En este trabajo analizamos las propiedades estructurales y electrónicas de esta nueva estructura 2D del nitruro de galio conocida como fase grafeno del nitruro de galio (g-GaN), al realizarle vacancias de galio (Ga) y nitrógeno (N) con diferentes estados de carga y adsorciones de hidrógeno (H) en las posiciones de Ga y N respectivamente.

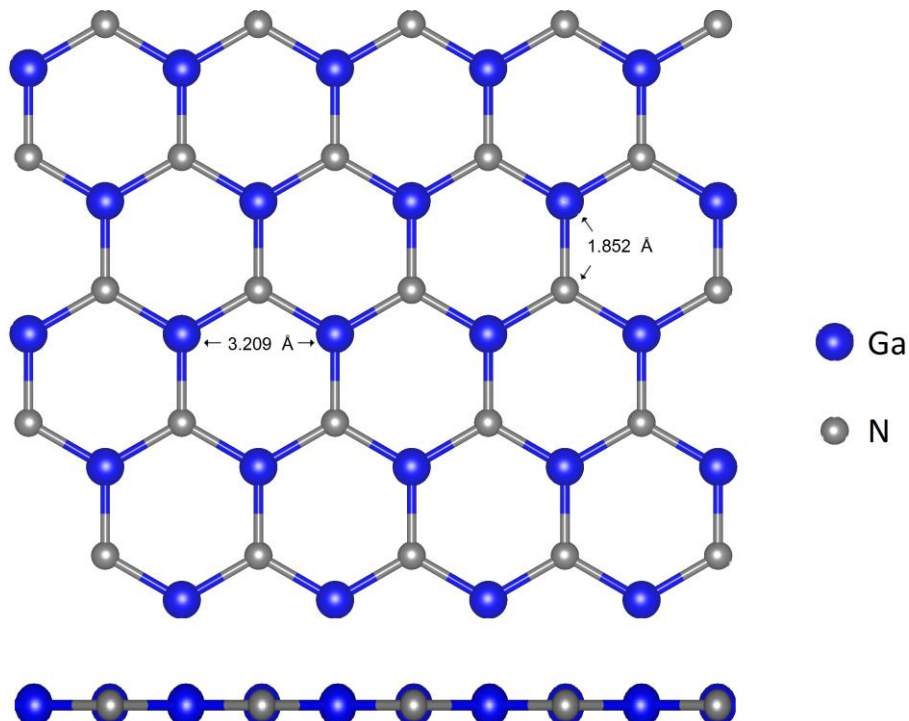


Figura 4.2. Vista superior y lateral de la estructura atómica tipo panal de abeja del g-GaN



El nitruro de galio fase grafeno (g-GaN) fue crecido experimentalmente en el 2016, utilizando un novedoso método enfocado principalmente para el crecimiento de materiales bidimensionales llamado crecimiento encapsulado de migración mejorado[18]. Con este método de crecimiento lograron encapsular el g-GaN en medio del sustrato y una bi-capa de grafeno. Utilizaron carburo de silicio (6H-SiC) como sustrato, en ella cultivaron una bi-capa de GaN y mediante la descomposición del 6H-SiC, se forma el grafeno logrando así encapsular el g-GaN, como se aprecia en la Figura 4.3[18].

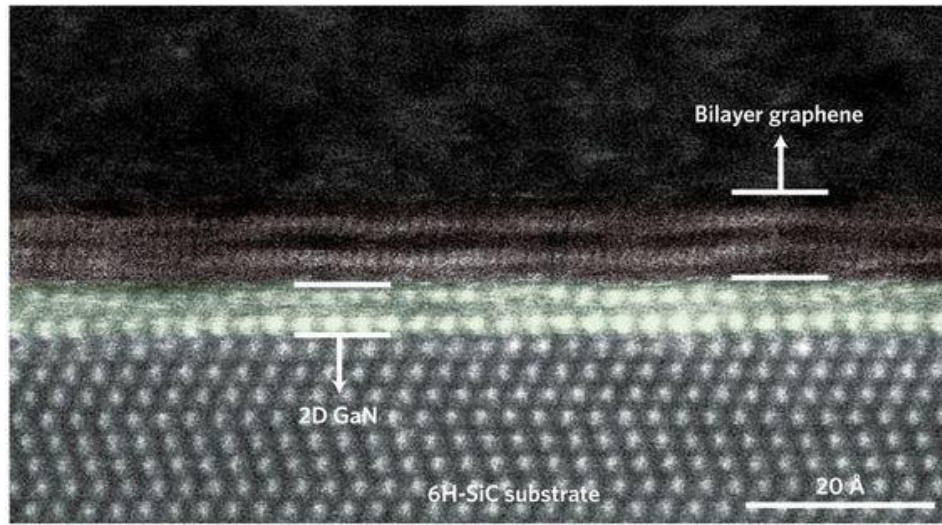


Figura 4.3. Crecimiento del g-GaN por método MEEG, tomada de referencia[18]

En la Figura 4.2 se observa la estructura atómica del g-GaN con las constantes de red optimizadas. Una distancia de enlace Ga-Ga y N-N de  $3.209\text{\AA}$  y distancia de enlace Ga-N de  $1.852\text{\AA}$ . Para este sistema se determinó la energía de cohesión ( $E_{coh}$ ), esta energía es la que se necesita para descomponer el cristal en sus constituyentes.

La energía de cohesión se calcula con la siguiente expresión:

$$E_{coh} = E_{tot}^{bulk} - E_{tot}^{Ga-atom} - E_{tot}^{N-atom} \quad (4.1)$$

Donde  $E_{tot}^{bulk}$  es la energía total del compuesto,  $E_{tot}^{Ga-atom}$  y  $E_{tot}^{N-atom}$  es la energía total de los átomos aislados de Ga y N respectivamente. La energía de cohesión obtenida se presenta en la Tabla 1 con un valor de 7.685eV y el análisis de transferencia de carga muestra que se transfiere 1.40 electrones del Ga al N, estos resultados están muy cercanos a los reportados por A. One et. al.[17] y Dongwei Xu et. al.[48].

	a (Å)	d (Å)	$E_{coh}$ (eV)	$\Delta Q_b$ (e)	$E_{gap}$ (eV)
PBE	3.209	1.852	7.685	1.40	2.12
PBE[17]	3.21	1.85	8.04	1.50	2.16
PBE[48]	3.024	1.85	8.14	-	2.17

Tabla 1. Constante optimizada a(Å), distancia de enlace d(Å), energía de cohesión  $E_{coh}$ (eV), Carga de Bader  $Q_b$ (e) y brecha de energía indirecta  $E_{gap}$ (eV) del g-GaN

En la Figura 4.4. Observamos la estructura de bandas del g-GaN, donde el valor máximo de la banda de valencia (MBV) y mínimo de la banda de conducción (MBC) se encuentran en el punto  $\Gamma$  con un una brecha de energía directa de 2.11eV siendo un semiconductor de banda ancha.

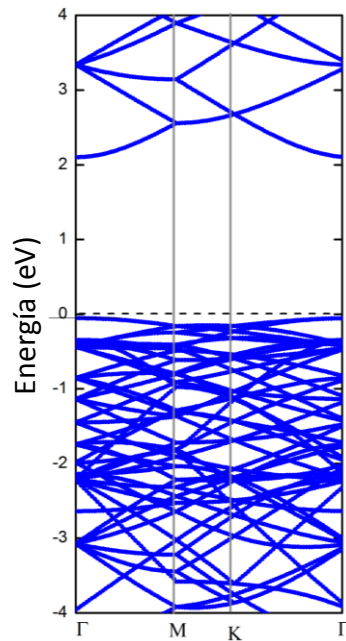


Figura 4.4. Estructura de bandas de nitruro de galio 2D (g-GaN)

En la Figura 4.5 mostramos la relación de dispersión para g-GaN, en direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin  $\Gamma$ , K, M,  $\Gamma$  donde observamos una estabilidad vibracional del g-GaN. Estos cálculos de frecuencias vibracionales del cristal, presentaron frecuencias positivas del fonón indicando estabilidad de la red como se presentó en otros trabajos[49,17].

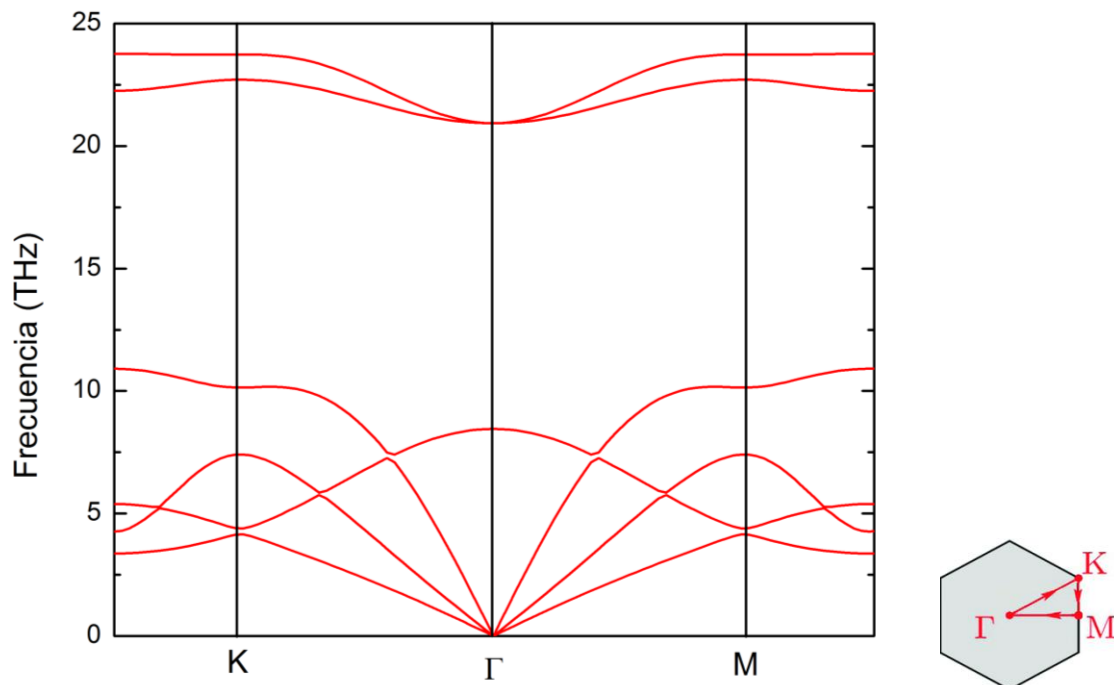


Figura 4.5. Relación de dispersión de g-GaN

Debido a que hay dos átomos uno de Ga y uno N en su celda unidad existen seis ramas de fonones, tres ramas para los acústicos dos transversales y una longitudinal y para las tres ópticas que se deberían observar, solo se aprecian dos ya que las dos ópticas transversales se encuentran degeneradas o solapadas mostrándose como una sola rama y la siguiente rama óptica es la longitudinal.

## 4.2 Vacancias en g-GaN

### 4.2.1 Vacancias de Galio en g-GaN

En la Figura 4.6 se muestra la geometría del g-GaN con las posiciones atómicas relajadas luego de hacer la vacancia de galio ( $V_{Ga}$ ). La vacancia de galio con carga +1e (Figura 4.6 (a)) tiene una distancia de enlace optimizada de 3.329Å, la vacancia de galio neutra (Figura 4.6 (b)) tiene una distancia de enlace optimizada de 3.318Å y la vacancia de galio con carga -1e (Figura 4.6 (c)) tiene una distancia de enlace optimizada de 3.339Å. Se puede observar que al realizar la vacancia de Ga, la distancia de enlace aumentó 0.109 Å y al agregarle o retirarle un electrón hay un ligero incremento en la distancia de enlace con respecto al caso de la vacancia neutra, esto puede ser debido a la repulsión Coulombiana de los electrones fuertemente localizados en los átomos de nitrógeno.

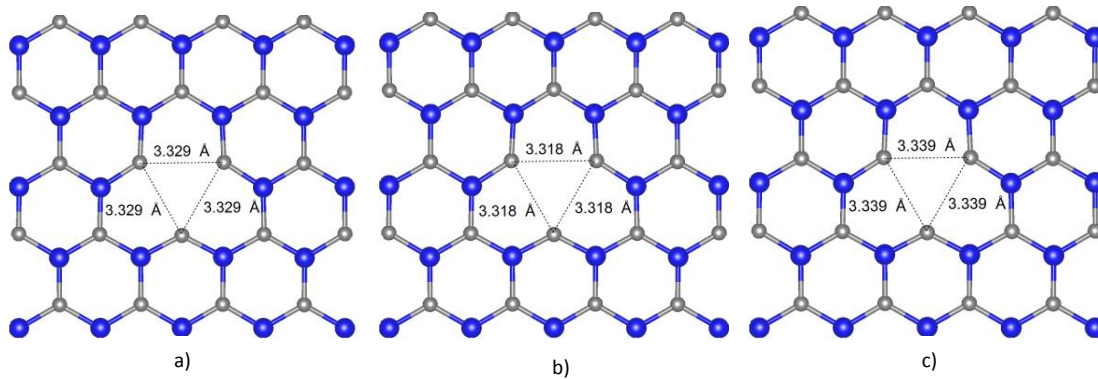


Figura 4.6. Distancia de enlaces de vacancia de galio con diferentes estados de carga (d)  $V_{Ga}^{+1}$ , (e)  $V_{Ga}^0$ , (f)  $V_{Ga}^{-1}$ .

En la Figura 4.7 se observa la estructura de bandas de la vacancia de Ga con distintos estados de carga, con dos diagramas de bandas uno azul y otro rojo que corresponden a espín mayoritario y minoritario, respectivamente. La Figura 4.7.(b) muestra la estructura de bandas de la vacancia de galio neutra en g-GaN, donde nos muestra que es un semiconductor para espín mayoritario con una brecha de energía directa en  $\Gamma$  de aproximadamente 2.219eV, estos valores se aproximan a vacancias de galio en w-GaN que se

proponen para dispositivos de luminiscencia amarilla [25, 26]. La vacancia de Ga introduce dos niveles tipo  $\sigma$  comportándose como un aceptor profundo (tipo p) y una banda en el nivel de Fermi para el espín minoritario (diagrama rojo), dando como resultado un momento magnético total de  $3.00\mu_B$ . La Figura 4.7. (a) pertenece a la vacancia de galio con un estado de carga de  $+1e$ , para esta configuración la estructura de bandas se desplaza  $0.22\text{eV}$  aproximándose la banda de valencia al nivel de Fermi y en la grafica de espín minoritario (diagrama rojo) se generan cuatro niveles de defectos desocupados, dando un momento magnético total de  $4.00\mu_B$ .

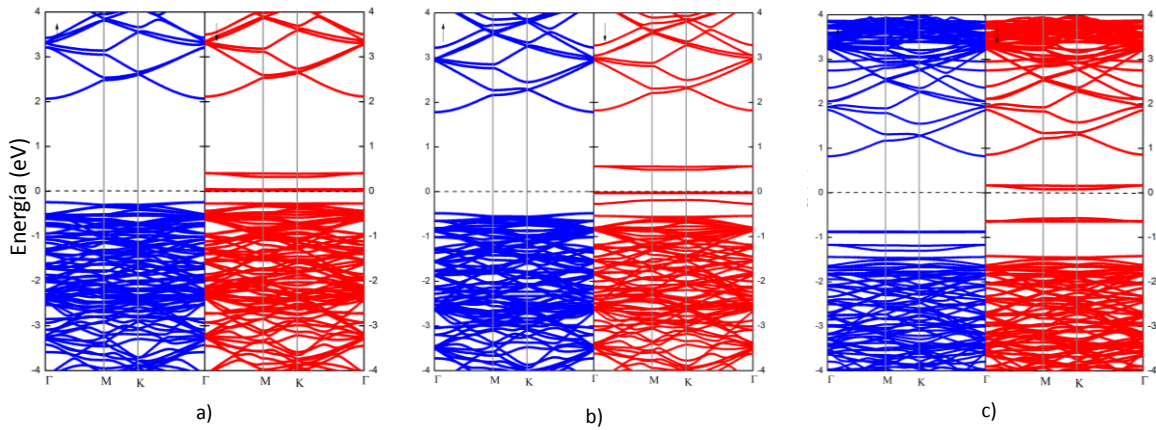


Figura 4.7. Estructura de bandas del g-GaN con diferentes estados de carga y espín polarizado, (a)  $V_{Ga}^{+1}$ , (b)  $V_{Ga}^0$  y (f)  $V_{Ga}^{-1}$ .

La Figura 4.7. (c) muestra la estructura de bandas de la vacancia de galio con carga de  $-1e$ , la cual se desplaza  $1.2\text{eV}$  alejándose la banda de valencia del nivel de Fermi. Para el caso de espín minoritario (diagrama rojo) aparecen dos niveles interbandas originando un momento magnético total de  $2.00\mu_B$ , este momento magnético para la vacancias de Ga está localizado en los átomos de nitrógeno alrededor de la vacancia como se observa en la grafica de densidad de carga de espín que se muestra en la Figura 4.9. En esta figura perteneciente a la vacancia de Ga neutra se observa que los segundos vecinos de N contribuyen ligeramente al momento magnético total del material.

En la Figura 4.8(a) tenemos las posiciones relajadas de los átomos de la vacancia de Ga +2e ( $V_{Ga}^{+2}$ ), donde la distancia de enlace N-N es de 3.331Å aumentó con respecto al valor de la vacancia neutra ( $V_{Ga}^0$ ), como también aumentó la vacancia de Ga +1e ( $V_{Ga}^{+1}$ ) con respecto a la vacancia neutra. En la Figura 4.8 (b), se observa una distancia de enlace N-N de 3.234Å, para la vacancia de Ga -2e ( $V_{Ga}^{-2}$ ) esta distancia de enlace relajada disminuyó con respecto a la vacancia de Ga neutra ( $V_{Ga}^0$ ) y la vacancia de Ga -1e ( $V_{Ga}^{-1}$ ).

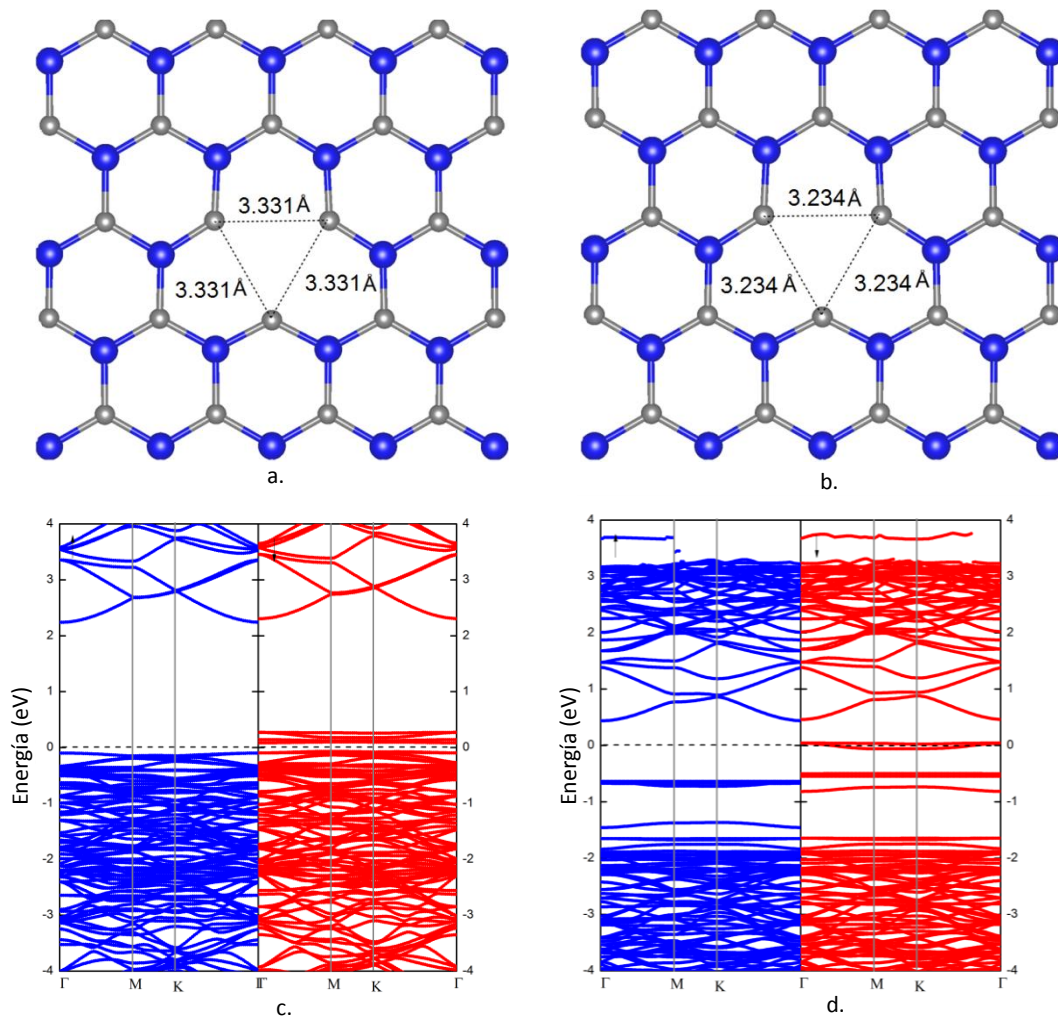


Figura 4.8. En la parte superior (a y b) distancia de enlaces de vacancia de nitrógeno con diferentes estados de carga (a)  $V_{Ga}^{+2}$  y (b)  $V_{Ga}^{-2}$ , Debajo estructura de bandas del g-GaN con diferentes estados de carga y espín polarizado (c)  $V_{Ga}^{+2}$  y (d)  $V_{Ga}^{-2}$ .

En la Figura 4.8 (c) tenemos la estructura de bandas de la vacancia de galio con estado de carga  $+2e$  ( $V_{Ga}^{+2}$ ), podemos observar en espín mayoritario (diagrama azul) que tiene una brecha de energía directa en el punto  $\Gamma$  de 2.15eV, en la espín minoritario (diagrama rojo) se observan cuatro niveles de defecto cercanos al nivel de fermi, como observamos en la vacancia de galio  $+1$  ( $V_{Ga}^{+1}$ ) (Figura 4.7 (a)), pero en este caso las bandas de defecto se encuentran más cercanas entre ellas. En la Figura 4.8 (d) se encuentra la estructura de bandas de la vacancia de galio con estado de carga  $-2e$  ( $V_{Ga}^{-2}$ ), con una brecha de energía aproximada de 2.00eV en el punto  $\Gamma$ , en espín minoritario tiene un comportamiento metálico debido a los niveles de defecto que cruzan el nivel de fermi, comportándose como un *Half-Metallic*.

La vacancia de Ga neutra ( $V_{Ga}^0$ ) presenta un MMT de  $3.00\mu_B$ , a este momento magnético total los átomos de nitrógeno alrededor de la vacancia contribuyen con  $0.59\mu_B$  y los segundos vecinos de nitrógeno con  $0.04\mu_B$ . Para la vacancia de Ga con estado de carga  $+1e$  ( $V_{Ga}^{+1}$ ) con un MMT de  $4.00\mu_B$  la contribución de los átomos de nitrógeno alrededor de la vacancia es de  $1.01\mu_B$ , mientras que los segundos vecinos de nitrógeno contribuyen con  $0.07\mu_B$  y para el estado de carga  $-1e$  ( $V_{Ga}^{-1}$ ) el cual obtuvimos un MMT de  $2.00\mu_B$  los primeros vecinos de nitrógeno contribuyen en  $0.58\mu_B$  y los segundos vecinos de nitrógeno contribuyen en  $0.03\mu_B$ . Las vacancias de Ga con carga  $+2e$  ( $V_{Ga}^{+2}$ ) y  $-2e$  ( $V_{Ga}^{-2}$ ), tienen un momento magnético total de  $5.00\mu_B$  y  $1.00\mu_B$  respectivamente.



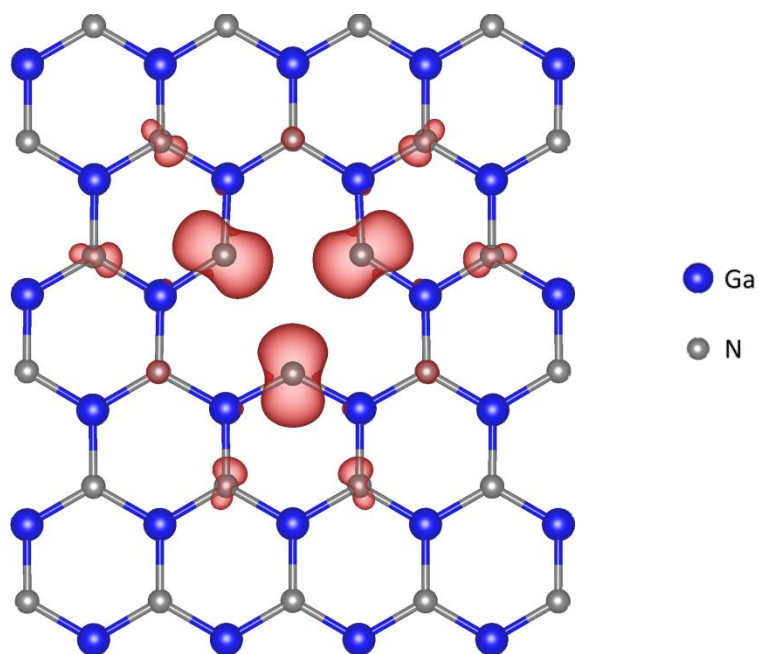


Figura 4.9. Densidad de carga espín para la vacancia de Galio neutra ( $V_{Ga}^0$ )

El momento magnético total de la vacancia de galio aumentó a medida que se le agregaba de manera controlada un electrón al sistema y lo podemos apreciar en la Figura 4.10 que nos muestra el MMT en función del estado de carga de la vacancia de Ga del g-GaN.

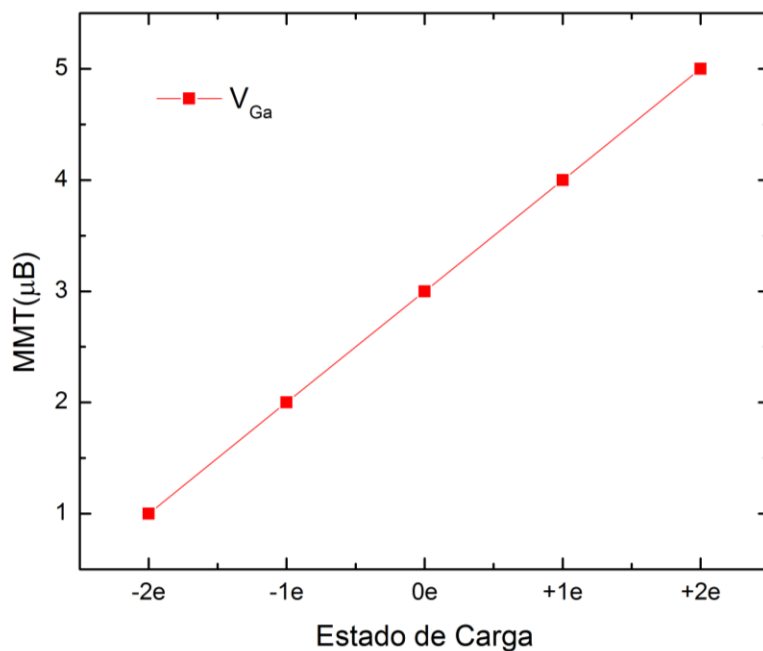


Figura 4.10. Momento magnético total en función del estado de carga de la vacancia de Ga.



Para determinar la estabilidad de cada uno de los sistemas estudiados calculamos la energía de formación descrita en la sección 3 del marco teórico.

La energía de formación es la energía que se requiere para formar un defecto en un cristal perfecto, por tal razón la importancia del cálculo de esta energía.

La energía de formación para un defecto cargado se define de la siguiente manera:

$$E^f = E_{tot}^{sistema} - E_{tot}^{limpia}[g - GaN] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_f + E_v + \Delta V] + E_{corr}^q \quad (4.2)$$

En la ecuación (4.2),  $E_{tot}^{sistema}$  es la energía total de la supercelda con el defecto,  $E_{tot}^{limpia}[g - GaN]$  es la energía total de una supercelda limpia  $g - GaN_{[limpia]}$ ,  $n_i$  nos indica el número de átomos de tipo  $i$  que se agregan ( $n_i > 0$ ) ó en el estudio vacancias se retiran ( $n_i < 0$ ) de la supercelda creando el defecto,  $\mu_i$  corresponde el potencial químico de la especie (Ga o N). La energía de formación depende de los estados cargados por lo cual aparece el cuarto término de la ecuación (4.2),  $(q[E_f + E_v + \Delta V])$  que se debe a la transferencia de electrones entre la vacancia y el entorno, donde  $q$  representa el estado de carga,  $E_f$  es el nivel de Fermi que generalmente se considera cero si coincide con el máximo de la banda de valencia ( $E_v$ ) del  $g - GaN_{[limpia]}$ , el término  $\Delta V$  es de corrección para alinear los potenciales electrostáticos para las superceldas con y sin defectos y  $E_{corr}^q$  es una corrección debido a que nuestra supercelda es finita, calculada utilizando  $E_{corr}^q = \frac{mq^2}{3\epsilon a}$ , donde  $m$  es la constante de Madelung,  $q$  es el valor neto de la carga,  $\epsilon$  representa la constante dieléctrica y  $a$  es la constante de red del sistema.

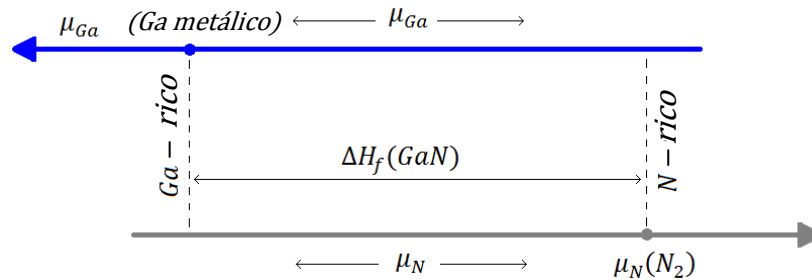


Figura 4.11. Grafico de los límites del potencial químico del Galio y el Nitrógeno

En la Figura 4.11 se observa los límites del potencial químico, para el galio y el nitrógeno. En estos límites existen condiciones ricas para uno de los dos elementos, en la parte izquierda representa las condiciones ricas en Galio donde el potencial químico es  $\mu_{Ga} = \mu_{Ga[bulk]}$ , y en la derecha las condiciones ricas en Nitrógeno con un potencial químico  $\mu_N = \mu_{N[N_2]}$ . Los potenciales químicos se establecen según las condiciones de crecimiento experimental, y dependiendo de estas condiciones se calcula la energía de formación del defecto.

En la Figura 4.12 se observan dos gráficas de energía de formación en función del tamaño de la supercelda, en la Figura 4.12 (a) vacancias de Ga y en la Figura 4.12 (b) vacancias de N, en ellas podemos observar el comportamiento de la energía de formación según su geometría o tamaño de la supercelda, donde se observa que la energía de formación no cambia significativamente con el cambio de tamaño de la supercelda.

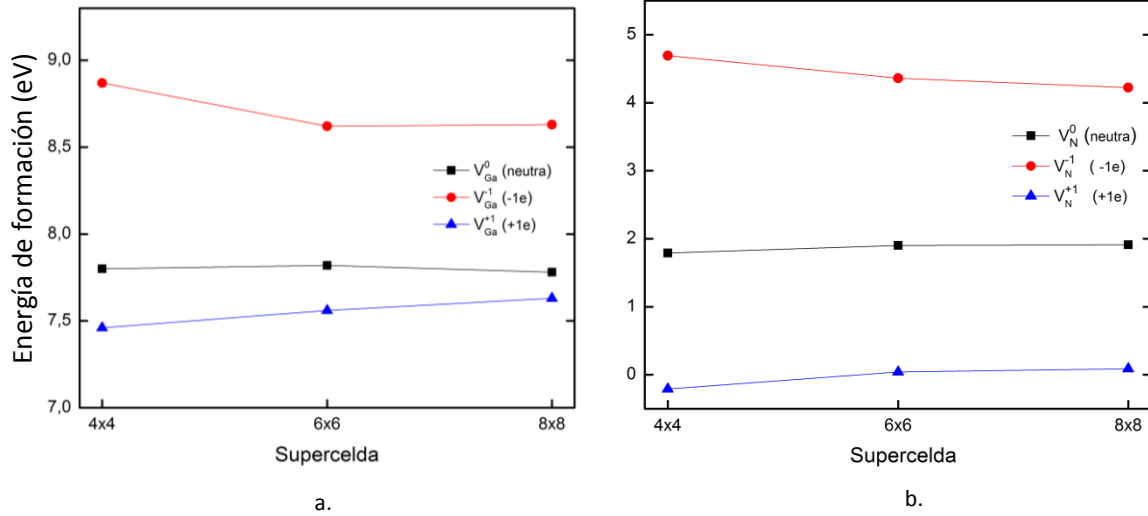


Figura 4.12. Energía de formación en función supercelda, a) Vacancia de Ga y b) Vacancia de N, con diferentes estados de carga.

Al introducir vacancias en estructuras cristalinas pueden aparecer fases estables con diferentes estados de carga, cuyos electrones van llenando los niveles que aparecen en la estructura de bandas con los defectos. Hay puntos donde la posición del nivel de Fermi y la energía de formación de dos estados de carga distintos para un determinado defectos coinciden, estos puntos se les llaman niveles de transición.

$$(q/q') = \frac{E^f(q; E_f = 0) - E^f(q'; E_f = 0)}{q' - q} \quad (4.3)$$

Los niveles de transición representan el punto de transición de un estado de carga a otro, y se pueden determinar con la ecuación (4.3), donde  $E^f(q; E_f = 0)$  y  $E^f(q'; E_f = 0)$  representan las energías de formación para los estados de carga  $q$  y  $q'$ .

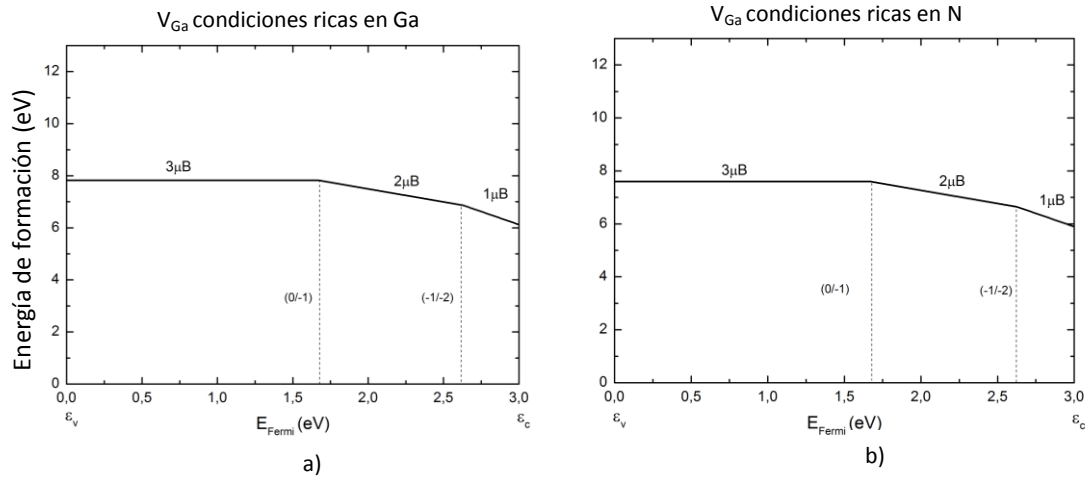


Figura 4.13. Graficas de energía de formación en eV en función de Energía de Fermi en eV para la vacancia de Galio ( $V_{Ga}$ ), a) En condiciones ricas de Galio, b) En condiciones ricas de Nitrógeno

En la Figura 4.13 tenemos las graficas de energía de formación en función del nivel de fermi de las vacancias de galio en el g-GaN, donde el cero de Fermi corresponde al máximo de la banda de valencia (MBV). La zona cercana al MBV es considerada rica en electrones y el otro extremo corresponde al mínimo de la banda de conducción (MBC) o condiciones ricas en huecos. Cada segmento representa el nivel de más baja energía del estado de carga con su respectivo momento magnético total. Como se observa en la Figura 4.13, en condiciones ricas en huecos la vacancia de Ga prefiere el estado de carga  $-2e$ .

Defecto g-GaN	$q_1/q_2$	$\epsilon(q_1/q_2)$ (eV)	Defecto w-GaN [50]	$q_1/q_2$	$\epsilon(q_1/q_2)$ (eV)
$V_{Ga}$	(0/-1)	1.67	$V_{Ga}$	(0/-1)	1.68
	(-1/-2)	2.61		(-1/-2)	2.33
				(-2/-3)	2.80
$V_N$	(+1/0)	1.82	$V_N$	(+3/+1)	0.46
	(0/-1)	2.76		(+1/0)	2.97
				(0/-1)	3.08

Tabla 2. Niveles de transición de vacancias cargadas en GaN 2D y 3-D

Los niveles de transición corresponden al cambio del estado de carga y con la pendiente de cada segmento se puede conseguir la carga neta de la vacancia. Se observa que las condiciones ricas en nitrógeno son más favorables para la formación de vacancias de galio. Estos valores de transición del sistema g-GaN se compararon con trabajos realizados para el w-GaN[50], en la Tabla 2. Vemos que el sistema 3-D tiene tres niveles de transición termodinámico  $(0/-1) = 1.68\text{eV}$ ,  $(-1/-2) = 2.33\text{eV}$  y  $(-2/-3) = 2.80\text{eV}$ , contra dos del 2-D el primero  $(0/-1) = 1.67\text{eV}$  y el segundo  $(-1/-2) = 2.61\text{eV}$  donde los dos niveles del g-GaN coinciden con los dos primeros del w-GaN en las cargas de transición. El primer nivel de transición para ambos es  $(0/-1)$  que para el w-GaN está  $0.01\text{eV}$  por encima del g-GaN y el segundo  $(-1/-2)$  en este caso el g-GaN está  $0.28\text{eV}$  por encima del w-GaN como se puede observar en la Figura 4.14 (a). Lo que nos indica que los niveles de transición del g-GaN son cercanos a los reportados para el w-GaN para las vacancias de Ga [50], debido a que existe una mayor cercanía en el cálculo de la energía de formación del sistema 2-D y el 3-D para las vacancias de Ga.

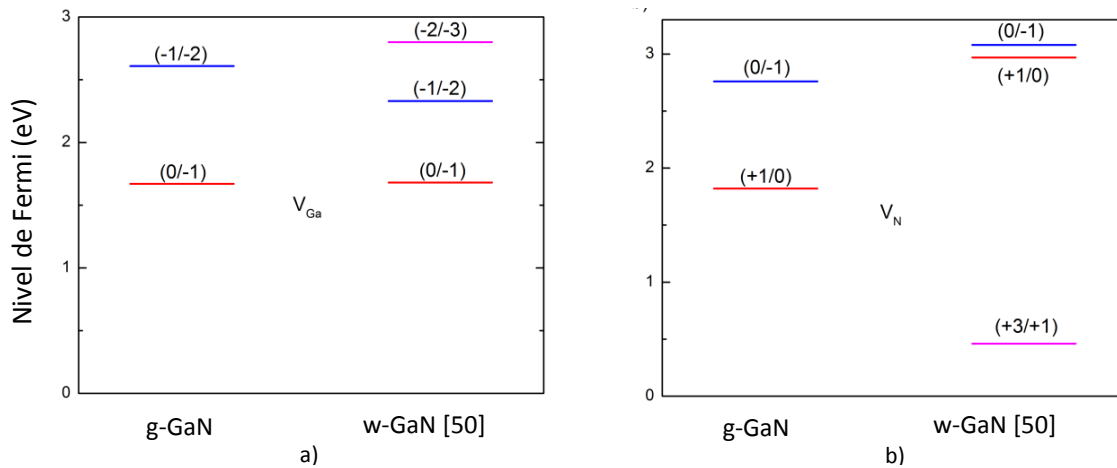


Figura 4.14. Niveles de transición del g-GaN y w-GaN[50] a) Vacancias de Galio, b) Vacancias de Nitrógeno.

## 4.2.2 Vacancias de Nitrógeno en g-GaN.

La Figura 4.15 muestra la estructura de g-GaN relajada para la vacancia de nitrógeno con sus distancias de enlaces optimizadas, para distintos estados de carga. En la Figura 4.15(a) observamos la estructura relajada de la vacancia de nitrógeno con estado de carga  $+1e$  ( $V_N^{+1}$ ) con distancia Ga-Ga optimizada de 3.107 Å, en la Figura 4.15 (b) se observa la estructura relajada de la vacancia de nitrógeno neutra ( $V_N^0$ ) con distancia Ga-Ga optimizada de 3.042 Å y en la Figura 4.15 (c) la vacancia de nitrógeno con carga  $-1e$  ( $V_N^{-1}$ ) presenta una distancia Ga-Ga optimizada de 3.001 Å, para los tres casos esta distancia de enlace disminuye con respecto al valor sin vacancia que es de 3.209 Å. Esta disminución se debe a que existe una atracción electrónica entre los átomos de Ga cercanos a la vacancia de N que reducen la distancia de enlace Ga-Ga.

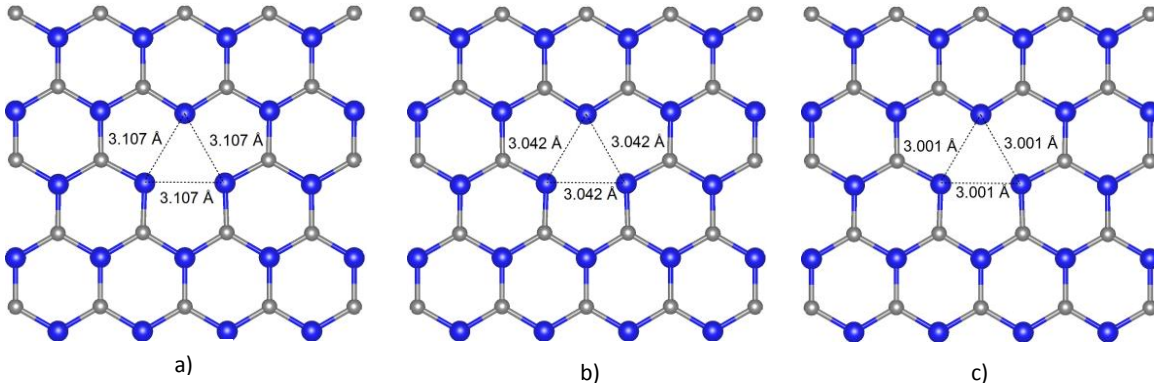


Figura 4.15 Distancia de enlaces de vacancia de nitrógeno con diferentes estados de carga (a)  $V_N^{+1}$ , (b)  $V_N^0$  y (c)  $V_N^{-1}$ .

En la Figura 4.16 se observa la estructura de bandas para la vacancia de nitrógeno en g-GaN con diferentes estados de carga, en ellas se observan dos diagramas de bandas uno azul correspondiente a espín mayoritario y otro rojo para espín minoritario. Las Figuras 4.16 (b) y 4.16 (c), muestra la estructura de bandas de carga neutra ( $V_N^0$ ) y carga  $-1e$  ( $V_N^{-1}$ ), respectivamente, en ambos casos los niveles de defectos contribuyen a un momento magnético total de  $1\mu_B$ . Para ambos casos la contribución al MMT

de los átomos de galio alrededor de la vacancia es de  $0.13\mu_B$  y los segundos vecinos de nitrógenos contribuyen  $0.02\mu_B$ , como se observa en la grafica de densidad de carga de espín (Figura 4.17). La mayor contribución al momento magnético total de esta vacancia se encuentra deslocalizado alrededor de la vacancia de N, esto quiere decir que se encuentra en estos espacios intersticiales alrededor de la vacancia de N (ver Figura 4.17) con una contribución de  $0.47\mu_B$  al MMT.

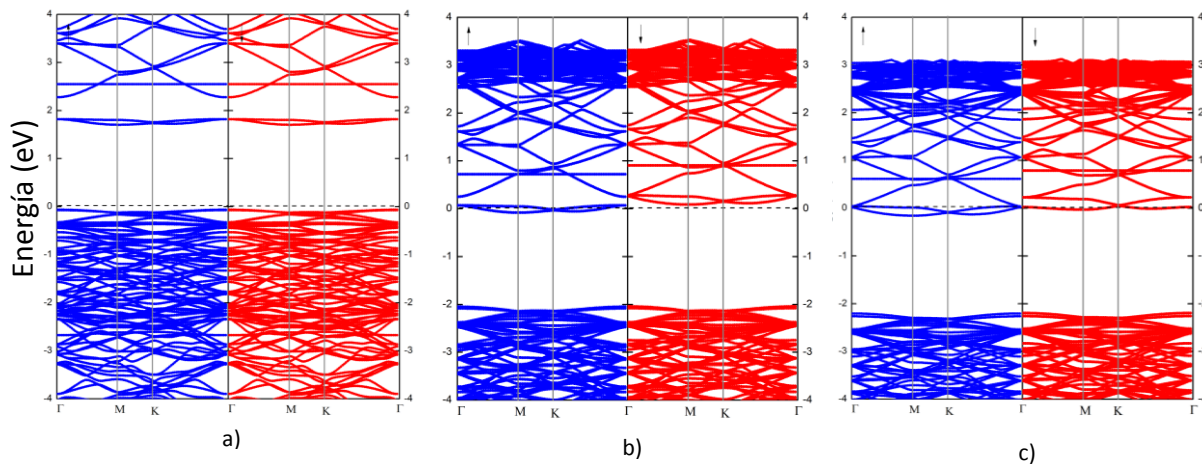


Figura 4.16. Estructura de bandas del g-GaN con diferentes estados de carga y espín polarizado, (a)  $V_N^{+1}$ , (b)  $V_N^0$  y (c)  $V_N^{-1}$

En la Estructura de bandas de la vacancia de N con estado de carga +1e ( $V_N^{+1}$ ) (Figura 4.16 (a)), se observa una brecha de energía directa de 2.11eV en el punto gamma, además notamos simétrica para los estados espín mayoritario y minoritario, comportándose como un semiconductor sin momento magnético asociado. También existe un corrimiento de las bandas en aproximadamente 2.00eV acercándose la banda de conducción al nivel de Fermi.

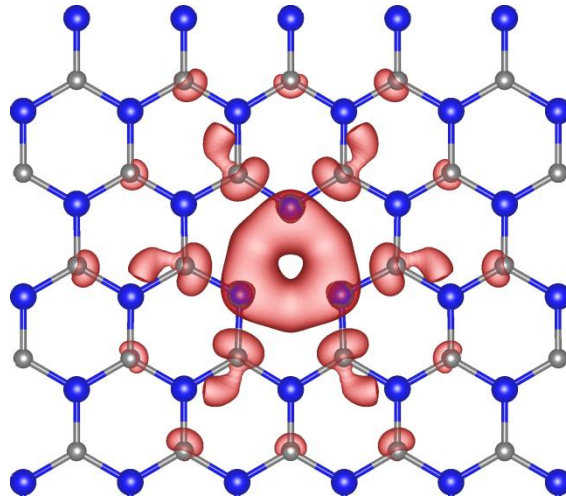


Figura 4.17. Densidad de carga Espín para la vacancia de Nitrógeno neutra ( $V_N^0$ ) en g-GaN

En la parte superior de la Figura 4.18 tenemos la estructura atómica relajada del g-GaN con vacancia de nitrógeno con estado de carga  $+2e$  ( $V_N^{+2}$ ) y  $-2e$  ( $V_N^{-2}$ ), ambas graficas tiene dos diagramas de bandas uno azul y otro rojo que corresponden a la orientación de espín mayoritario y minoritario, respectivamente. En la Figura 4.18 (a) la vacancia de nitrógeno con carga  $+2e$  ( $V_N^{+2}$ ), vemos que sus átomos relajados presentan una distancia de enlace Ga-Ga de  $3.104\text{\AA}$ , esta distancia de enlace aumento con respecto a la distancia de carga neutra ( $V_N^0$ ) que fue de  $3.042\text{\AA}$  y se mantuvo aproximadamente igual a la carga  $+1e$  ( $V_N^{+1}$ ), en este tipo de vacancias los electrones de los enlaces rotos se alojan en la vacancia, al retirarle un electrón disminuye la atracción de los átomos de Ga con los electrones de la vacancia, aumentando dicha distancia para ( $V_N^{+1}$ ) y al retirarle un segundo electrón para la ( $V_N^{+2}$ ) la interacción no es tan significativa por lo tanto se mantienen la distancia aproximada a la ( $V_N^{+1}$ ). En la Figura 4.18 (b) tenemos la estructura atómica relajada de la vacancia de nitrógeno con carga  $-2e$  ( $V_N^{-2}$ ), con una distancia de enlace Ga-Ga de  $2.995\text{\AA}$ , disminuyendo con respecto a  $V_N^0$  y  $V_N^{-1}$ .



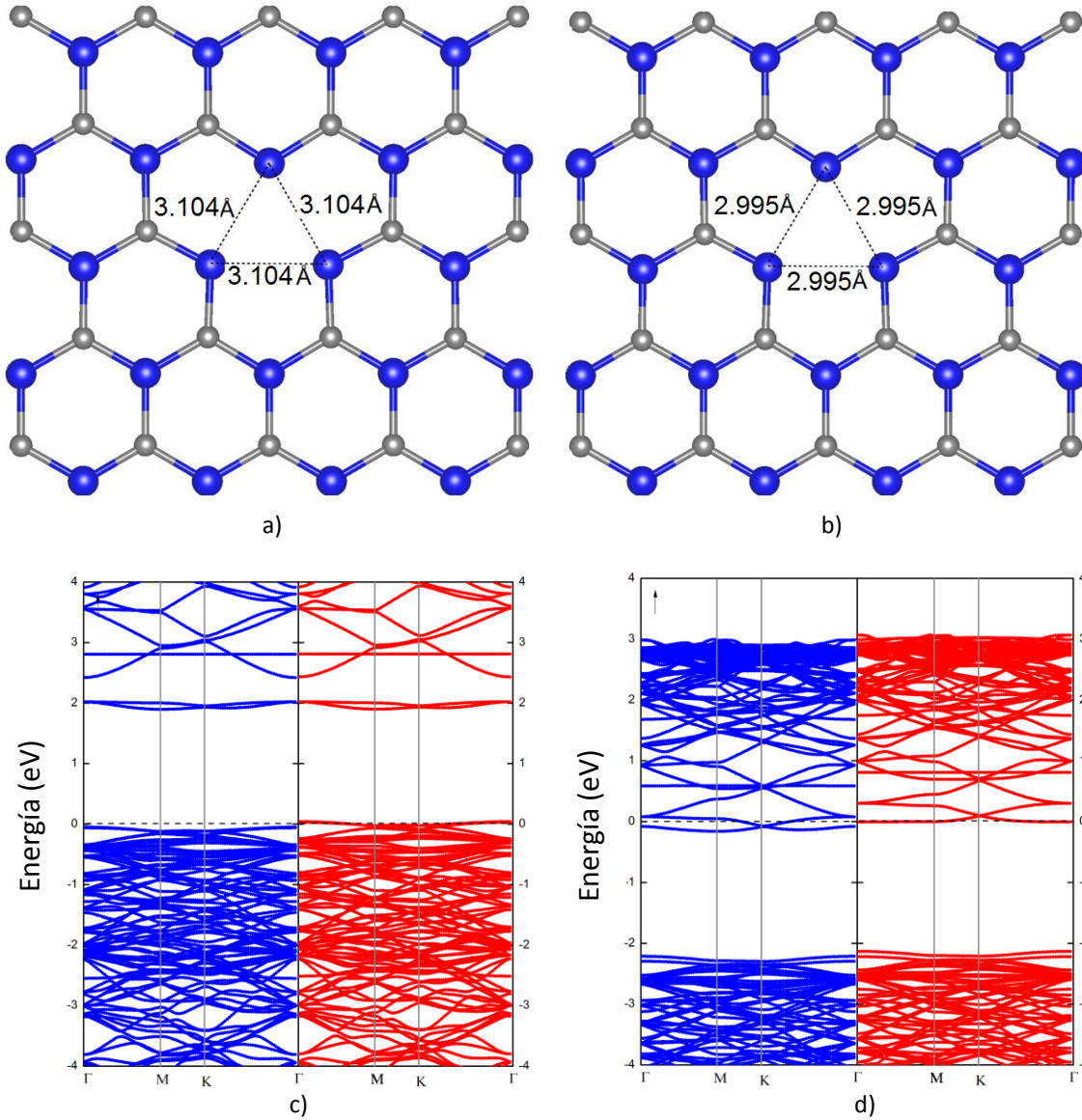


Figura 4.18. En la parte superior (a y b) distancia de enlaces de vacancia de nitrógeno con diferentes estados de carga (a)  $V_N^{+2}$  y (b)  $V_N^{-2}$ , Debajo estructura de bandas del g-GaN con diferentes estados de carga y espín polarizado (c)  $V_N^{+2}$  y (d)  $V_N^{-2}$ .

En la Figura 4.18 (c) se observa la estructura de bandas de la vacancia de nitrógeno con carga  $+2e$  ( $V_N^{+2}$ ), en ella tenemos una brecha de energía directa en el punto  $\Gamma$  de 2eV, en la grafica de espín minoritario (diagrama rojo) se nota un pequeño desplazamiento de la banda de valencia colocándose levemente por encima del nivel de fermi siendo este el responsable del momento magnético total de  $1.00\mu_B$ . En la Figura 4.18 (d) tenemos la estructura de bandas de la vacancia de nitrógeno con estado de carga  $-2e$  ( $V_N^{-2}$ ), en ella hubo un desplazamiento de la banda de conducción

cruzando el nivel de fermi para ambas polarizaciones del espín, convirtiendo el material en un conductor sin ningún momento magnético total asociado.

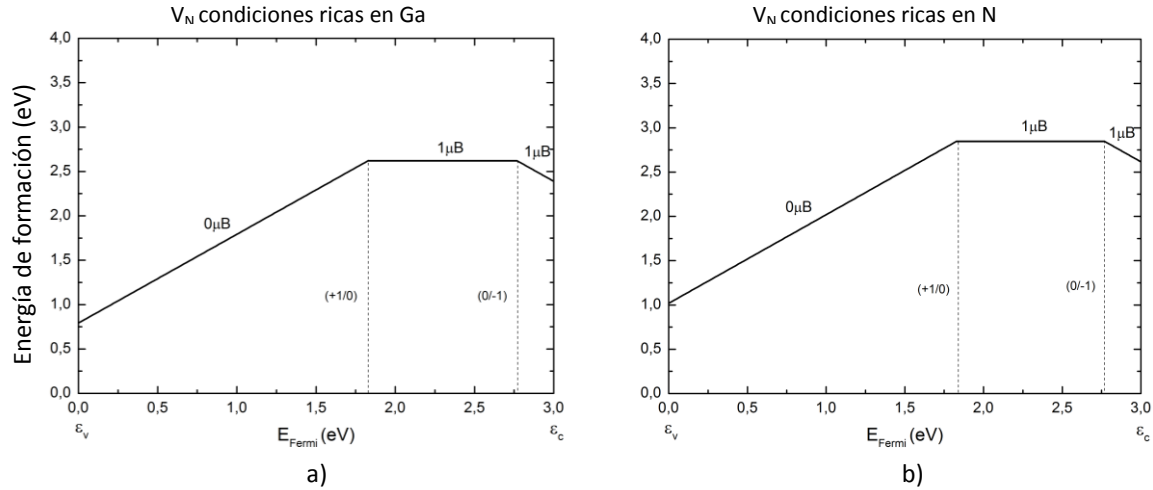


Figura 4.19. Graficas de energía de formación en eV en función de Energía de Fermi en eV para la vacancia de Nitrógeno ( $V_N$ ), a) En condiciones ricas de Galio, b) En condiciones ricas de Nitrógeno.

La Figura 4.19 muestra la energía de formación en función del nivel de Fermi, para condiciones ricas en galio Figura 4.19 (a) y condiciones ricas en nitrógeno Figura 4.19 (b) se observa que las condiciones ricas en galio son más estables para generar vacancias de N al tener una energía de formación más baja. Además, en condiciones ricas en electrones es más estable el estado de carga  $+1e$ . Se encontraron dos niveles de transición termodinámico para el g-GaN y en el w-GaN[50] se reportaron tres como se observa en la Tabla 2. En el sistema 2-D los niveles de transición son  $(+1/0) = 1.82\text{eV}$  y  $(0/-1) = 2.76\text{eV}$  y para el sistema 3-D se encuentran cerca a las bandas, el nivel  $(+3/+1) = 0.46\text{eV}$  cerca a la banda de valencia, los niveles  $(+1/0) = 2.97\text{eV}$  y  $(0/-1) = 3.08\text{eV}$  cercanos a la banda de conducción como se puede observar en la Figura 4.14 (b). Esto se debe a la diferencia de más de  $1\text{eV}$  en la energía de formación de los sistemas g-GaN y w-GaN para las configuraciones  $V_N^{+1}$  y  $V_N^{+2}$ .

En la Tabla 3 comparamos la energía de formación de las vacancias de galio y nitrógeno con diferentes estados de carga para sistemas g-GaN y w-GaN. Nótese que la vacancia de nitrógeno con estado de carga  $-1e$  ( $V_N^{-1}$ ), es el único valor del sistema 2-D que se encuentra levemente por debajo del 3-D en 0.21eV aproximadamente. El resto de valores de energía de formación del g-GaN se encuentran por encima a los reportados para el w-GaN. La vacancia de galio neutra ( $V_{Ga}^0$ ) y  $-1e$  ( $V_{Ga}^{-1}$ ) en g-GaN se encuentra en 0.5eV mayor con respecto al w-GaN[50]. Donde se puede concluir un incremento en esta energía para el sistema g-GaN. Esto indica que es más favorable realizar las vacancias en sistemas w-GaN debido a que los enlaces en el g-GaN son más fuertes y se necesita más energía para romperlos. Esto debido a que el sistema w-GaN mantiene una coordinación 4 realizando una hibridación  $sp^3$  con 4 enlaces simples tipo  $\sigma$  y el g-GaN con coordinación de 3 realiza una hibridación  $sp^2$  con tres enlaces tipo  $\sigma$  y un *orbital p* puro formando enlaces dobles que por consiguiente son más fuertes que los enlaces formados en w-GaN.

q	g-GaN		w-GaN	
	$V_n$ (eV)	$V_{Ga}$ (eV)	$V_n$ (eV)	$V_{Ga}$ (eV)
+2	1.77	9.23	-1.2	
+1	0.79	7.90	-0.4	
0	2.62	7.82	2.5	7.3
-1	5.39	9.49	5.6	8.9
-2	9.18	12.12		11.0

Tabla 3. Energía de formación de vacancias de galio y nitrógeno para sistemas 2D y 3D de GaN para condiciones ricas de galio.

En la Figura 4.20 tenemos un gráfico de energía de formación en función del nivel de fermi en condiciones ricas en Ga. Nótese que las vacancias de N para todos sus estados de carga presentaron una menor energía de formación que las vacancias de Ga. Lo que nos indican mayor estabilidad para las vacancias de N y mostrándose como el defecto dominante en g-GaN. Aunque se ha demostrado de forma experimental en w-GaN que las vacancias de Ga aun teniendo una energía de formación alta se pueden crecer experimentalmente [51].

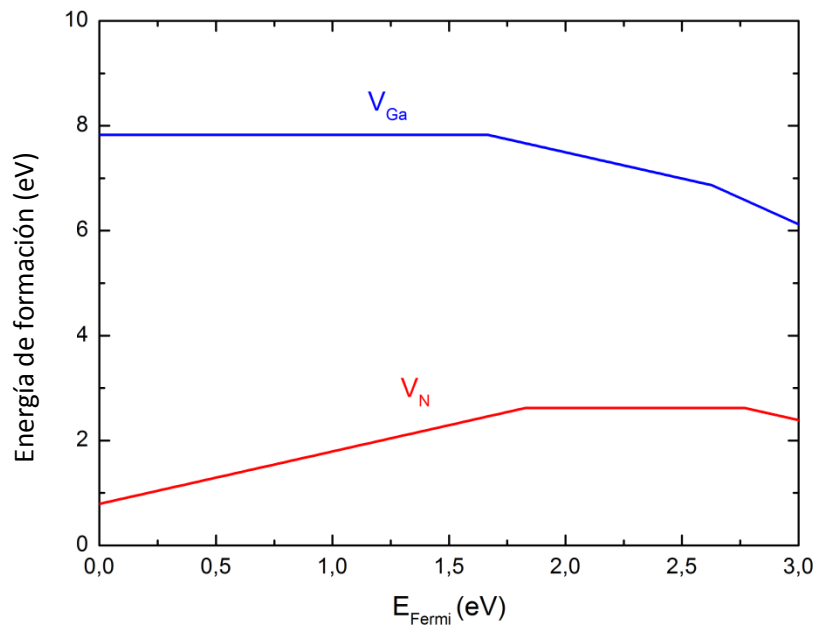


Figura 4.20. Graficas de energía de formación (eV) en función de Energía de Fermi (eV) para la vacancia de Ga y N, en condiciones ricas de Galio de g-GaN

## 4.3 Adsorción de Hidrógeno en g-GaN.

### 4.3.1 Adsorción de H encima de Ga.

En la Figura 4.21 tenemos la representación atómica de la estructura g-GaN con un átomo de hidrógeno adsorbido encima del galio para la supercelda 2x2x1 con un 11.11% de concentración de H. Al realizar esta adsorción se forma un enlace entre el hidrógeno y el galio de naturaleza H-Ga, a esta estructura la llamaremos H-GaN. En la tabla 4 se observan los valores de las constantes de red relajadas del sistema g-GaN con H encima del Ga. Las distancias de enlace N-N( $d_{N-N}$ ) con aproximadamente 3.20Å y la distancia de enlace Ga-N( $d_{Ga-N}$ ) cerca de 1.90Å para todas las concentraciones de H en la configuración H-GaN, se encuentran cercanas a la de la celda limpia.

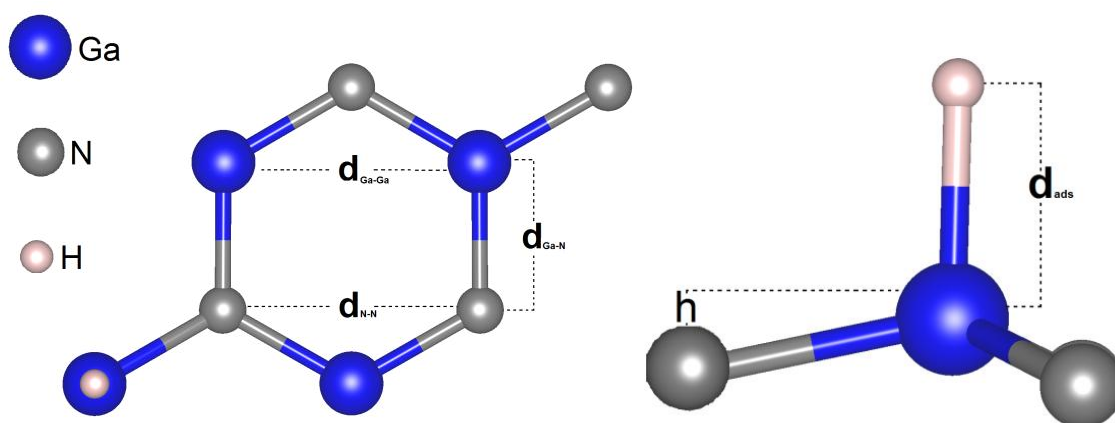


Figura 4.21. Vista superior y lateral de la estructura atómica g-GaN con hidrogeno encima de Galio.

La distancia de enlace que forma el hidrógeno al producirse la adsorción representado en la Tabla 4 como  $d_{ads}$ , es aproximadamente 1.61Å en la unión H-Ga. Este valor lo podemos comparar con 1.66Å de los dímeros de estados libre (GaH) [52]. Este enlace H-Ga, provoca una distorsión en la red original, desplazando ligeramente el átomo de Ga una distancia interplanar, denominada “h”, con un valor aproximado de 0.03Å para todas las configuraciones trabajadas. Este resultado es inferior al valor reportado de 0.266Å para el caso de H-BN [20].

No Magnético							Ferro – Magnético						
H-GaN													
%Ads	d <sub>N-N</sub> (Å)	d <sub>Ga-N</sub> (Å)	d <sub>ads</sub> (Å)	h (Å)	E <sub>f</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (eV)	d <sub>N-N</sub> (Å)	d <sub>Ga-N</sub> (Å)	d <sub>ads</sub> (Å)	h (Å)	E <sub>f</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (eV)	MMT (μB)
33.33%	3.21	1.89	1.59	0.03	1.85	-0.40	3.21	1.90	1.60	0.03	1.63	-0.62	1
11.11%	3.20	1.90	1.62	0.03	1.90	-0.35	3.20	1.89	1.64	0.03	1.78	-0.47	1
3.03%	3.20	1.91	1.61	0.04	1.89	-0.36	3.20	1.90	1.64	0.03	1.78	-0.48	1
1.36%	3.20	1.91	1.61	0.04	1.89	-0.36	3.21	1.90	1.64	0.03	1.78	-0.47	1
0.77 %	3.22	1.90	1.62	0.03	1.97	-0.29	3.26	1.90	1.68	0.02	1.88	-0.37	1

Tabla 4. Distancias de enlaces optimizadas: Enlace (Ga – Ga)  $d_{Ga-Ga}$  (Å), Enlace (N - N)  $d_{N-N}$ (Å), Enlace (Ga-N )  $d_{Ga-N}$ (Å) , enlace H con átomo adsorbente  $d_{ads}$ (Å), distancia entre planos (Ga - N)  $h$ (Å),  $E_f$  energía de formación,  $E_{ads}$  energía de adsorción y MMT momento magnético total.

Las energías de formación reportadas en la Tabla 4 para los estados no-magnético y ferromagnético, indican que el sistema H-GaN con una concentración de 33.33% de H es el más favorable energéticamente. En este nivel de concentración, el átomo de hidrógeno prefiere adsorber sobre g-GaN, debido a que presenta la energía de adsorción más baja.

En la Figura 4.22 (a) tenemos la estructura de bandas del g-GaN con H adsorbido encima del Ga de la supercelda 6x6x1 de un sistema no magnético con 1.36% de H. Esta configuración presenta un comportamiento metálico. En la Figura 4.22 (b), se realizó una ampliación a la zona cercana al nivel de Fermi, donde se observa una banda debida al defecto, la cual se encuentra parcialmente ocupada. Esta banda genera el carácter metálico de esta configuración.

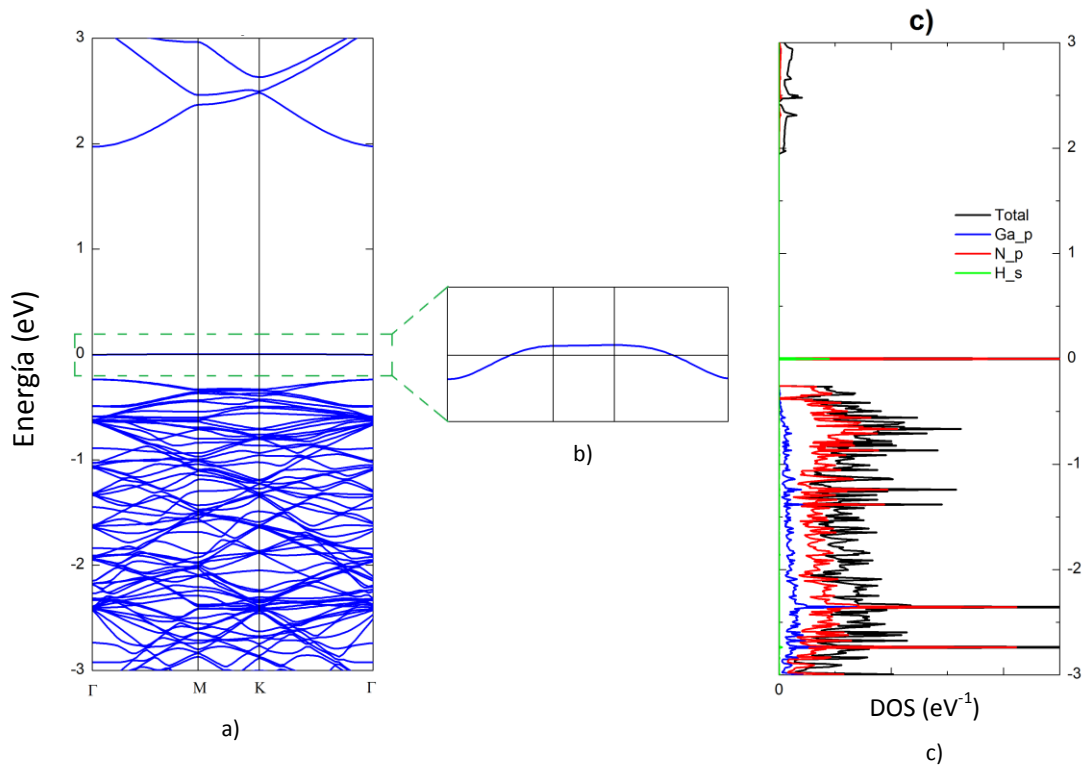


Figura 4.22. a) Estructura de bandas, b) Estructura de bandas ampliada en nivel de fermi y c) Densidad de estados Total y parcial del sistema no magnético H-GaN con 1.36% de adsorción de H.

principalmente a los electrones de los orbitales  $p$  del nitrógeno y en menor medida a los orbitales  $s$  del hidrógeno, como se observa en la densidad de estados Total y parcial del sistema no magnético con H sobre Ga (Figura 4.22(c)).

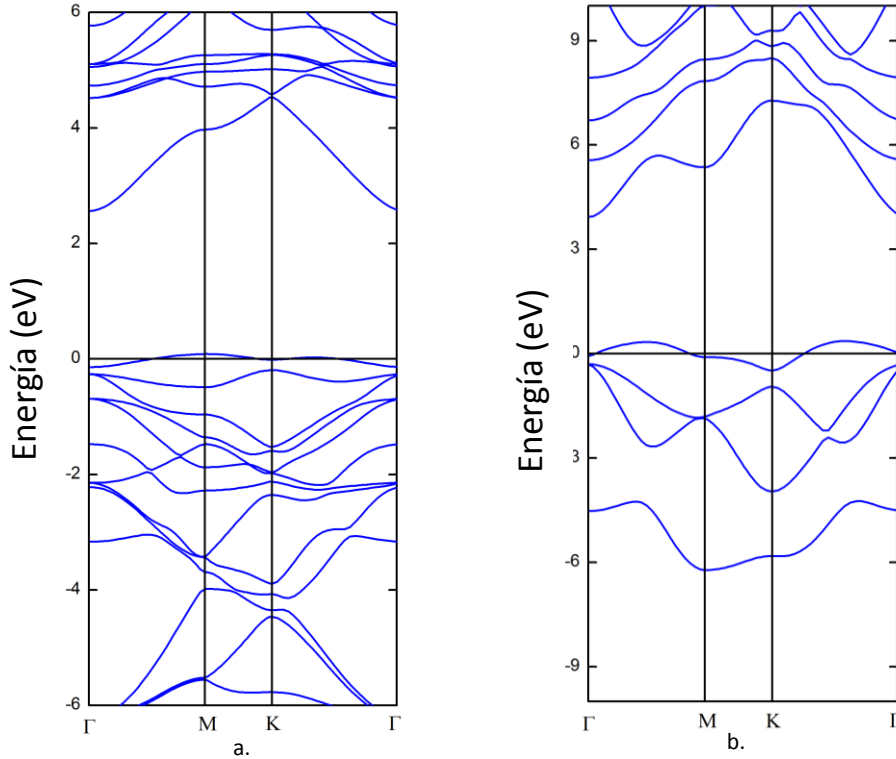


Figura 4.23. Estructura de bandas del sistema no magnético con H encima del Ga con porcentajes de adsorción de a) 11.11% de H y b) 33.33% de H.

Este comportamiento metálico se presentó en todas las concentraciones de H de los sistemas no magnéticos en la adsorción de H encima del Ga, lo podemos verificar con las estructuras de bandas del sistema no magnético de la supercelda 2x2x1 con porcentaje de adsorción 11.11% (Figura 4.23 (a)) y la celda 1x1x1 con 33.33% de H (Figura 4.23 (b)), en ambas estructuras notamos que una banda cruza el nivel de fermi presentando el carácter metálico del sistema.



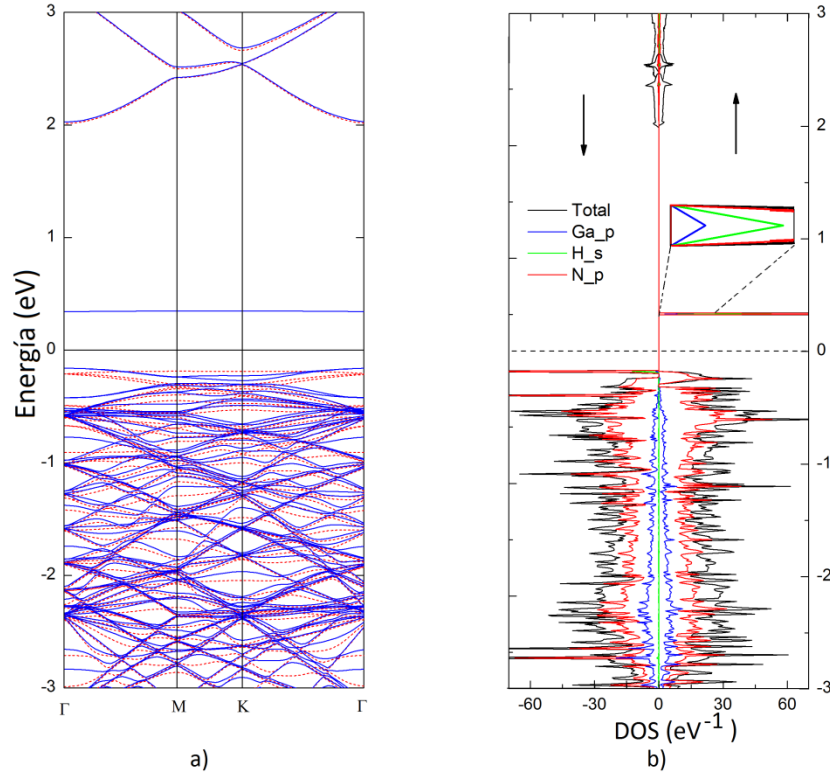


Figura 4.24. a) Estructura de bandas, b) densidad de estados Total y parcial del sistema ferromagnético H-GaN con 1.36% de adsorción de H.

La estructura de bandas de la Figura 4.24 (a), muestra el comportamiento de la adsorción de H encima de Ga para la supercelda 6x6x1 con una concentración de H de 1.36 % en la configuración ferromagnética, donde la línea roja punteada corresponde al espín minoritario y la azul sólida al espín mayoritario. Este sistema en espín minoritario se comporta como un semiconductor con una brecha de energía indirecta de 2.20eV con su máximo de la banda de valencia (VBM) en el punto M y mínimo de la banda de conducción (CBM) en el punto  $\Gamma$ . El espín mayoritario, identificada como la línea azul sólida, se observa en la zona más baja de la banda de conducción un nivel desocupado introducido por el defecto, presentando un comportamiento semiconductor con una brecha de energía directa en el punto  $\Gamma$  de 0.5eV.

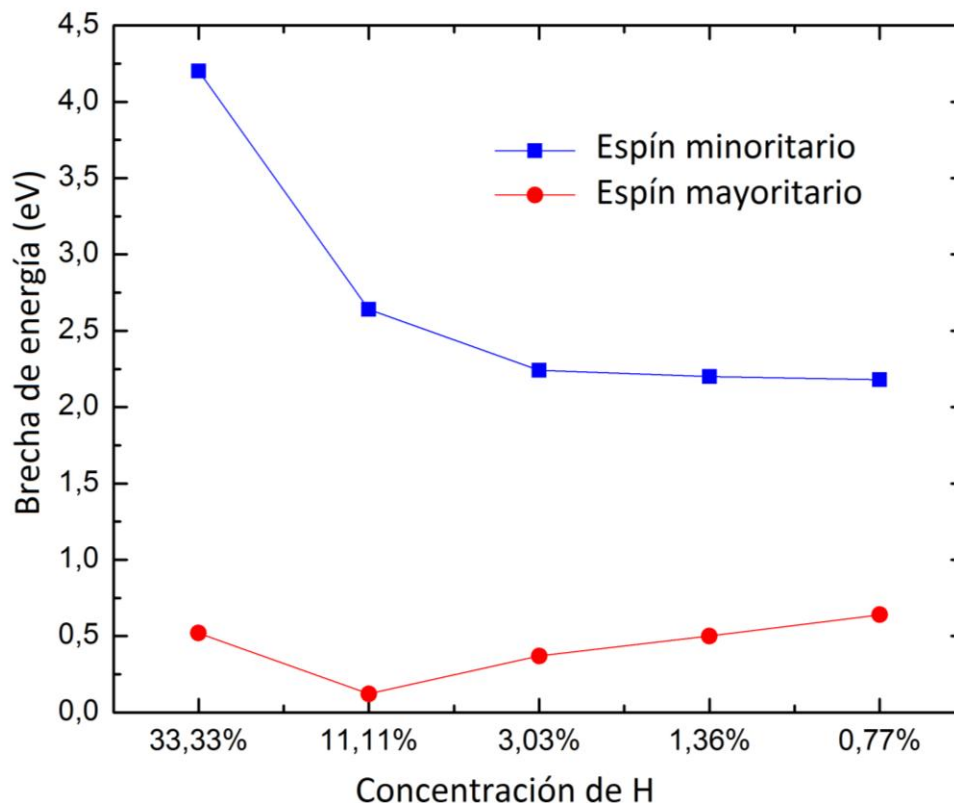


Figura 4.25. Grafica de brecha de energía en función del concentración de H del sistema ferromagnético H-GaN.

En todas las concentraciones trabajadas con H adsorbido sobre el átomo de Ga con acople ferromagnético, se obtuvo un comportamiento semiconductor. En la Figura 4.25 tenemos el comportamiento de la brecha de energía en función del % de adsorción de H. La banda prohibida para espín minoritario disminuye a medida que se disminuye el porcentaje de concentración del H en la monocapa. Así, para 33.33% una brecha de energía de 4.2 eV, 11.11% brecha de energía de 2.64eV, 3.03% brecha de energía de 2.24eV, 1.36% brecha de energía de 2.20eV y para 0.77% brecha de energía de 2.18eV. La brecha de energía en el espín mayoritario aumenta a medida que disminuye el porcentaje de H en el sistema, a excepción del 33.33% que tiene una brecha de energía de 0.52eV, las siguientes concentraciones el 11.11% con 0.122eV, 3.03% con una brecha de energía de 0.37eV, 1.36% con 0.5eV y 0.77% con 0.64eV. Del comportamiento de la brecha de energía en función del % de adsorción (Figura 4.25) concluimos que al modificar el

porcentaje de adsorción de H en la monocapa del nitruro de galio g-GaN, podremos manipular la brecha de energía del material según lo necesario.

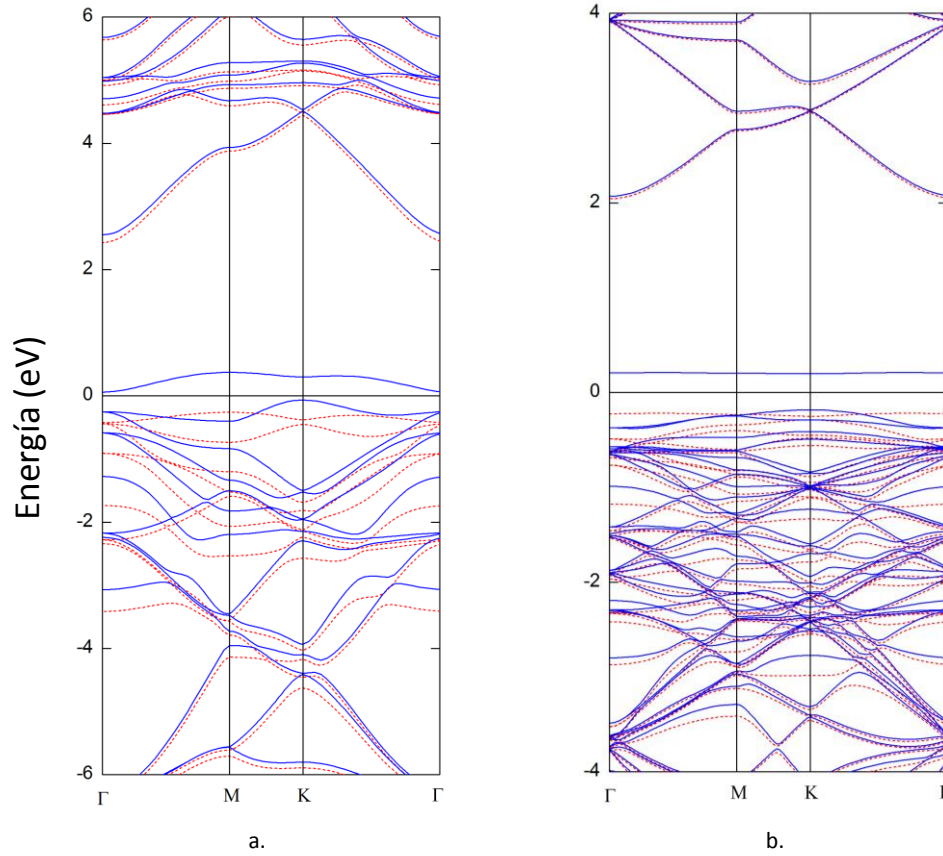


Figura 4.26. Estructura de bandas del sistema ferromagnético en H-GaN, a) 11.11% de H y b) 3.03% de H.

Ese tipo de comportamiento lo podemos apreciar en la estructura de bandas de 11.11% de adsorción de H y 3.03% de adsorción de H, presentadas en las Figuras 4.26 (a) y 4.26 (b) respectivamente.

La Figura 4.27 muestra los resultados con el 33.33% de adsorción de H, estos resultados están cercanos a los reportados para la estructura con átomos de hidrógeno encima de todos los átomos de Ga, la cual se considera semi-hidrogenada de g-GaN [53]. Además, nuestros resultados indican una brecha de energía de 4.2 eV para espín minoritario (Figura 4.27 color rojo) y 0.52 eV para espín mayoritario (Figura 4.27 color azul), comparables con la celda semi-hidrogenada de 4.4 eV y 0.33 eV [53]. Esta similitud se debe a que la

adsorción del 33.33% de H se comporta como la celda unidad de la semi-hidrogenada.

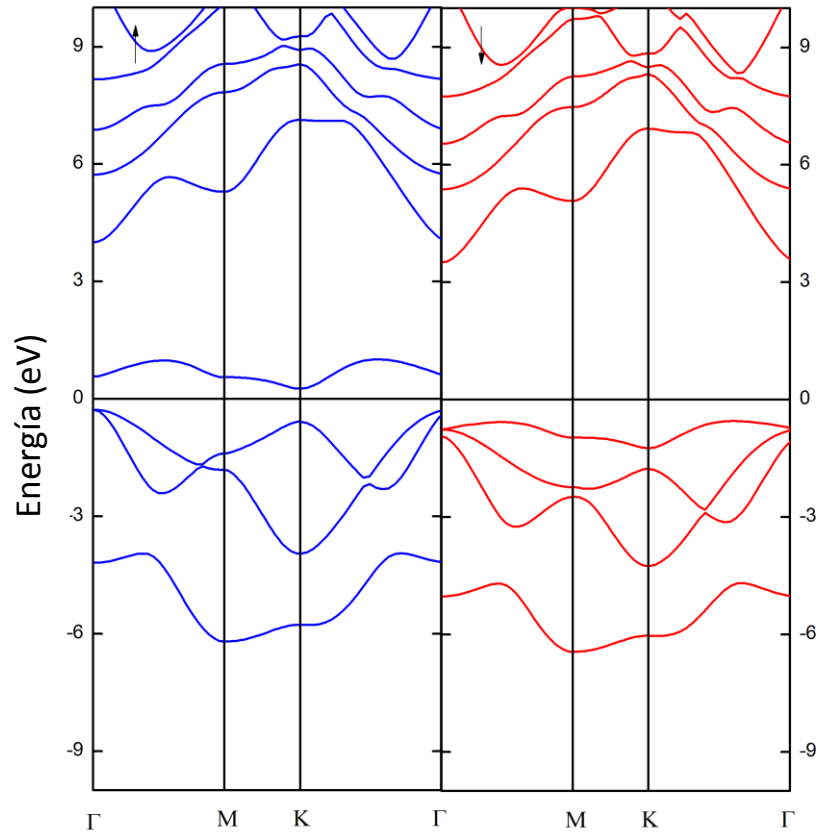


Figura 4.27. Estructura de bandas del sistema H-GaN con acople ferromagnético.

La DOS total y parcial del sistema ferromagnético con 1.36% de H presentados en la Figura 4.24 (b), se nota que los electrones  $p$  del nitrógeno predominan en la banda de conducción más baja introducida por el defecto, indicada con línea roja de la Figura 4.24 (b). El orbital  $s$  del hidrógeno representado con la línea verde contribuye en menor medida al nivel de defecto en la estructura de bandas.

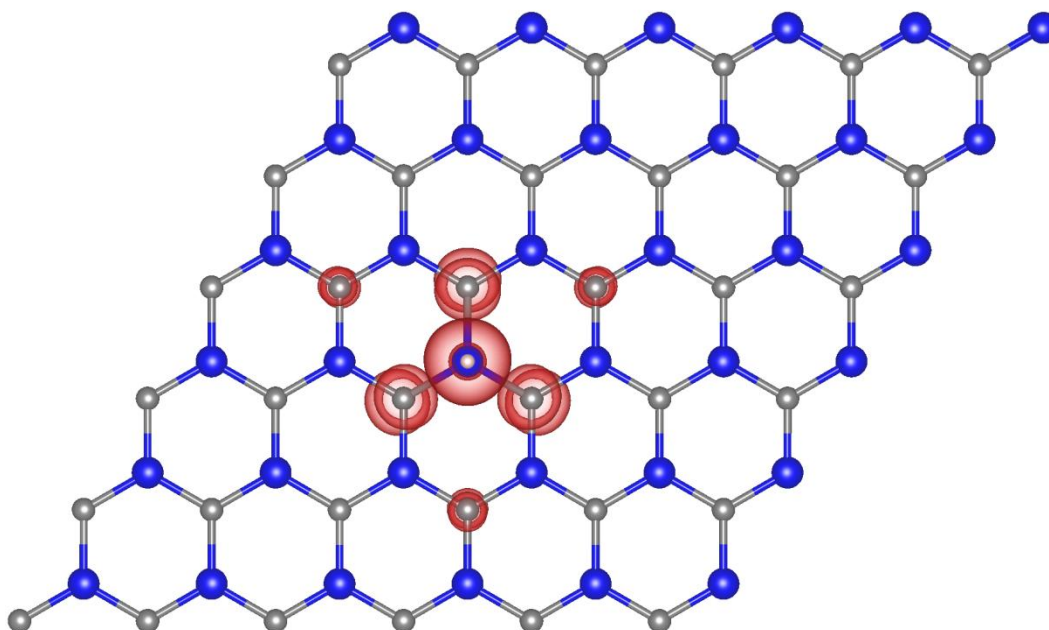


Figura 4.28. Densidad de estados espín del sistema ferromagnético en H-GaN.

La Figura 4.28 muestra la densidad de estados espín del 1.36% de H en g-GaN con H encima de Ga, la cual presentó un MMT de  $1.00\mu_B$ . Se nota claramente un momento magnético localizado sobre los átomos cercanos al defecto, principalmente en los átomos de N más cercanos. El átomo de H contribuye en  $0.140\mu_B$ . En cuanto a los primeros vecinos de N alrededor del defecto contribuyen en  $0.165\mu_B$  cada uno, para un total de  $0.495\mu_B$  cercano al 50% de MMT. Los segundos vecinos de N contribuyen con  $0.029\mu_B$  cada átomo, para una contribución total de los átomos de N de  $0.582\mu_B$ .

Podemos afirmar que los electrones desapareados en los átomos de N contribuyen al MMT en un 58.2%. En el sistema ferromagnético se obtuvo un MMT de  $1.00\mu_B$  para todas las concentraciones de H en la monocapa de nitruro de galio (g-GaN). La mayor contribución la aportaron los primeros y segundos vecinos de N alrededor del adsorbato de H, con aproximadamente el 60% del MMT. El átomo de H también presentó una contribución al magnetismo cercana al 15% del MMT, debido al desequilibrio que produce el átomo de H al romper la hibridación  $sp^2$  y enlazarse con el orbital  $p_z$  del Ga.

### 4.3.2 Adsorción de H encima de N.

En la Figura 4.29 tenemos la representación atómica de la estructura g-GaN con un átomo de H encima de N en la supercelda de 2x2x1 con un 11.11% de concentración de H formando un enlace H-N. Esta estructura es denominada GaN-H. En la tabla 5. Se observan los valores de las constantes de red relajadas del presente sistema.

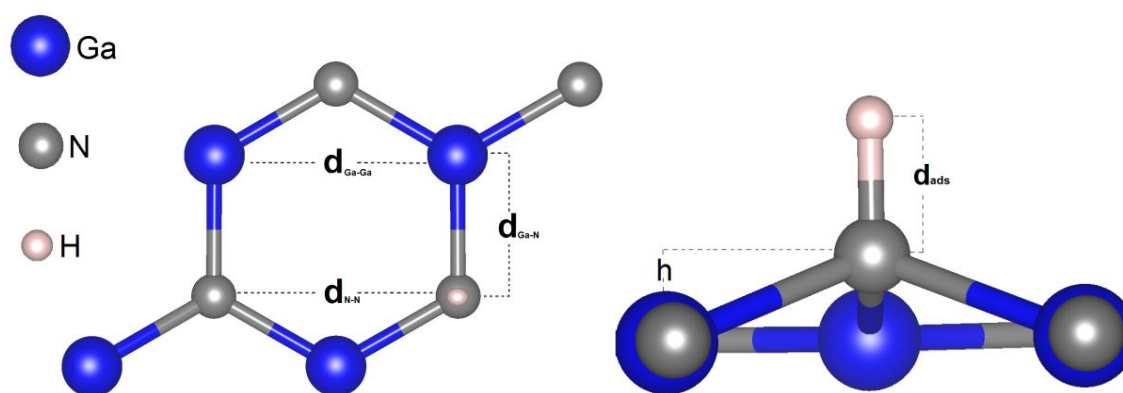


Figura 4.29. Vista superior y lateral de la estructura atómica g-GaN con hidrogeno encima de nitrógeno.

Al realizarse la adsorción de H sobre el N resulta en una distancia de enlace de aproximadamente de 1.04 Å. Este enlace H-N tiene un valor de 1.10 Å para la molécula de metano y de 1.36 Å para la adsorción de H en nitruro de boro [52, 20]. Este enlace H-N, provoca una distorsión en la red original, desplazando el átomo de N una distancia interplanar, llamada “*h*”, con un valor aproximado de 0.03 Å para todas las configuraciones trabajadas.

La distancia Ga-Ga llamada  $d_{\text{Ga-Ga}}$  se incrementa a medida que se disminuye el porcentaje de H en la red, pasando de 3.21 Å para una concentración de 33.33% hasta 3.37 Å para la que contiene 0.77% de H. La distancia  $d_{\text{Ga-N}}$  se mantiene aproximadamente en 1.98 Å para las concentraciones de H menores a 11.11%.

No Magnético							Ferro – Magnético						
GaN-H													
	d <sub>Ga-Ga</sub> (Å)	d <sub>Ga-N</sub> (Å)	d <sub>ads</sub> (Å)	h (Å)	E <sub>f</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (eV)	d <sub>N-N</sub> (Å)	d <sub>Ga-N</sub> (Å)	d <sub>ads</sub> (Å)	H (Å)	E <sub>f</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (eV)	MMT (μB)
33.33%	3.21	1.89	1.06	0.03	1.87	-0.39	3.21	1.89	1.06	0.03	1.87	-0.39	0
11.11%	3.23	1.98	1.05	0.05	0.94	-1.31	3.23	1.97	1.05	0.05	0.94	-1.31	0
3.03%	3.35	1.98	1.04	0.03	0.79	-1.46	3.34	1.98	1.04	0.03	0.80	-1.46	0
1.36%	3.37	1.98	1.04	0.03	0.80	-1.45	3.37	1.98	1.04	0.03	0.87	-1.38	0
0.77%	3.37	1.98	1.04	0.03	0.84	-1.42	3.38	1.97	1.04	0.02	0.87	-1.38	0

Tabla 5. Distancias de enlaces optimizadas: Enlace (Ga – Ga)  $d_{\text{Ga-Ga}}$  (Å), Enlace (N - N)  $d_{\text{N-N}}$  (Å), Enlace (Ga-N)  $d_{\text{Ga-N}}$  (Å) enlace H con átomo adsorbente  $d_{\text{ads}}$  (Å), distancia entre planos (Ga - N)  $h$  (Å),  $E_f$  energía de formación,  $E_{\text{ads}}$  energía de adsorción y MMT momento magnético total.

Las energías de formación reportadas en la Tabla 5 para los estados no-magnético y ferromagnético, indican que el sistema GaN-H con una concentración de 3.03% de H es el más favorable energéticamente. En este nivel de concentración, el átomo de hidrógeno prefiere adsorber sobre g-GaN, debido a que presenta la energía de adsorción más baja.

En la Figura 4.30 (a) se presenta la estructura de bandas de la adsorción de H encima del átomo de N para la configuración no magnética, con un porcentaje de concentración de H del 1.36%. Este sistema presenta un comportamiento metálico con una banda que cruza el nivel de Fermi.

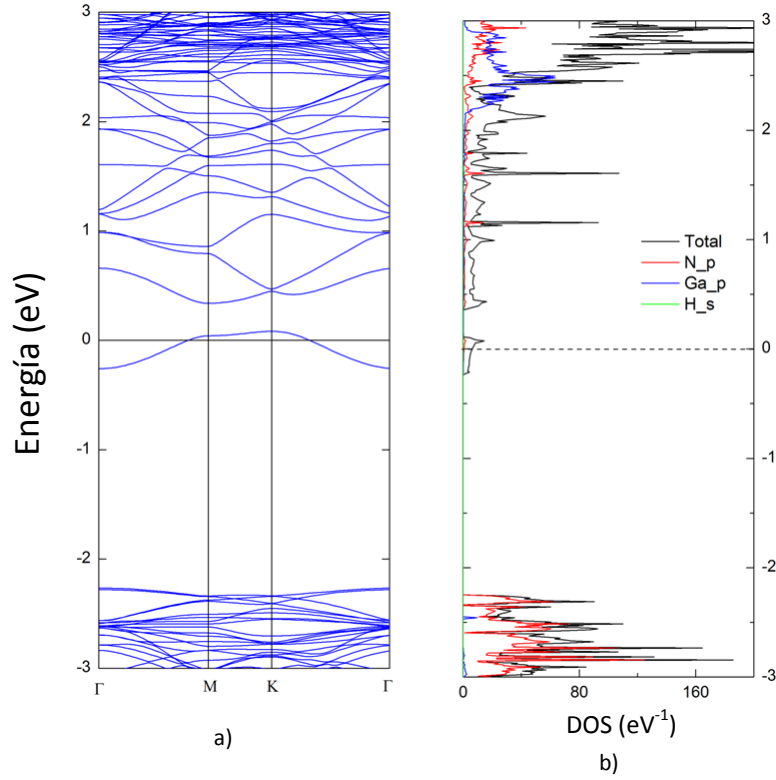


Figura 4.30. a) Estructura de bandas y b) Densidad de estados Total y parcial del sistema no magnético GaN-H con 1.36% de adsorción de H.

En la Figura 4.30 (b) se muestra la densidad de estados total y parcial con el 1.36% de adsorción de H de configuración no magnético, donde se puede observar que la banda que cruza el nivel de Fermi tiene una contribución de los orbitales  $p$  del nitrógeno y  $s$  del hidrógeno.



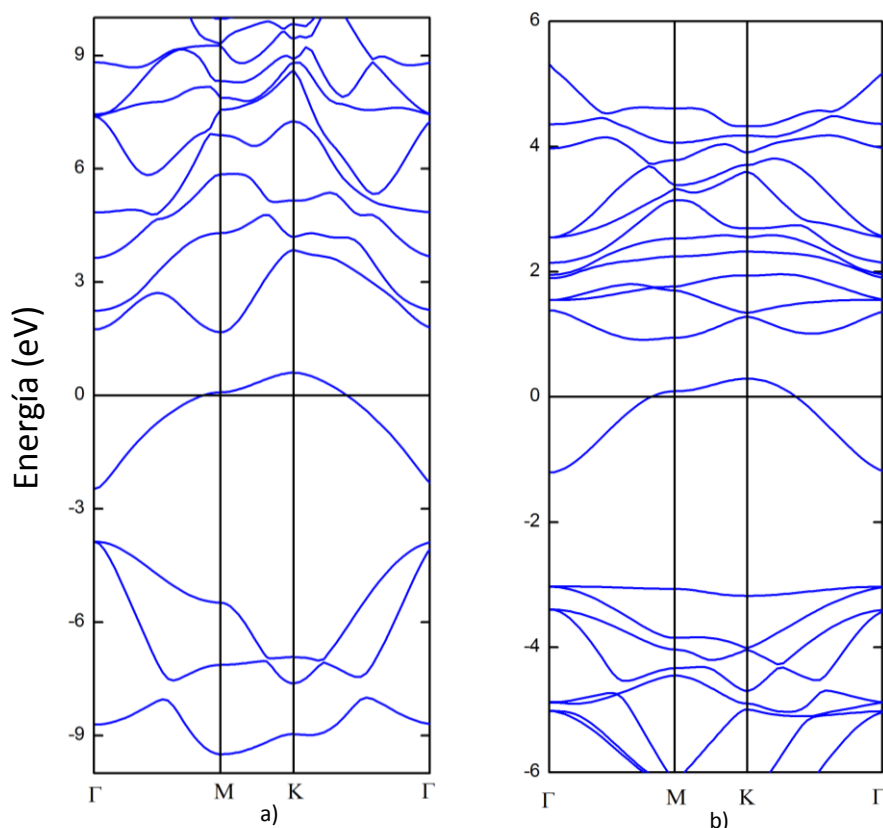


Figura 4.31. Estructura de bandas del sistema no magnético con H en posición del N con porcentajes de adsorción de a) 33.33% de H y b) 11.11% de H.

Este comportamiento metálico se presentó en todas las concentraciones de H al adsorberse encima del N, se corrobora al observar las concentraciones de 33.33% y 11.11% de H en las Figuras 4.31 (a) y 4.31 (b) respectivamente.

La estructura de bandas del sistema ferromagnético con 1.36% de adsorción de H equivalente a la supercelda de 6x6x1 presentado en la Figura 4.32(a), se nota un carácter metálico, similar al resultado de la semi-hidrogenada de g-GaN[53], donde una banda cruza el nivel de Fermi para ambas polarizaciones del espín. Este comportamiento metálico se presenta por una banda parcialmente ocupada, a la que los mayores contribuyentes son los electrones de los orbitales  $p$  del N y en menor medida los  $s$  del H. Esto se observa en la densidad de estados total y parcial de la Figura 4.32 (b), y por consiguiente este sistema no presenta magnetización.

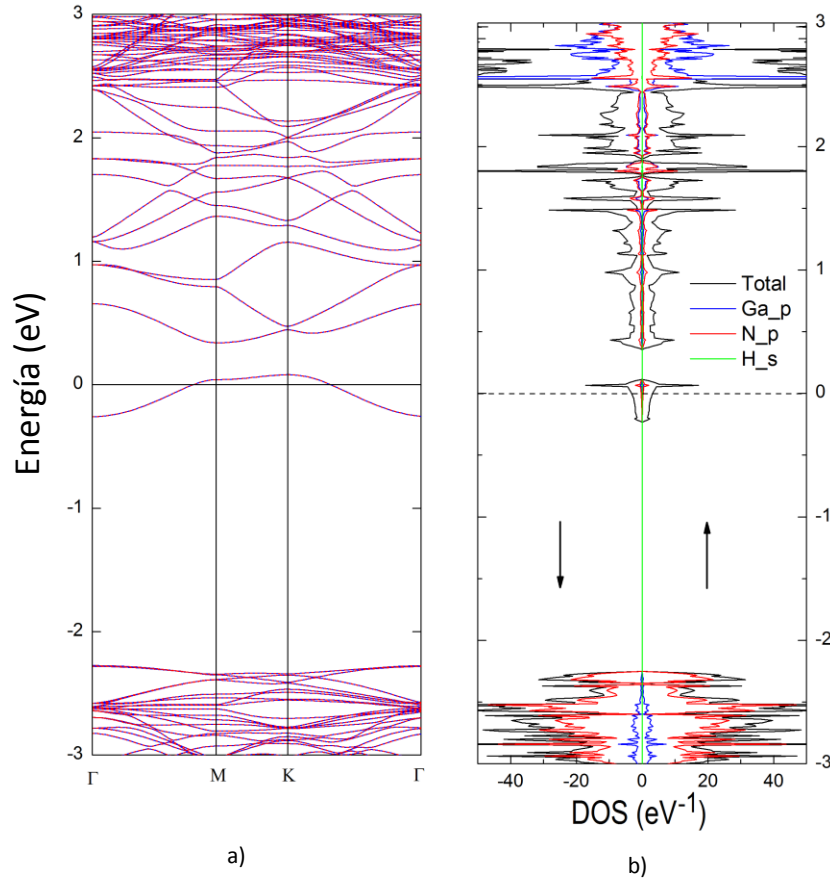


Figura 4.32. a) Estructura de bandas, b) densidad de estados Total y parcial del sistema ferromagnético GaN-H con 1.36% de adsorción de H.

En todas las concentraciones de H encima de N con acople ferromagnético, presentaron el comportamiento metálico con bandas cruzando el nivel de Fermi como se observa en la Figura 4.33, perteneciente a la estructura de bandas del sistema GaN-H con tamaño de supercelda 4x4x1 con 3.03% de H con acople ferromagnético.

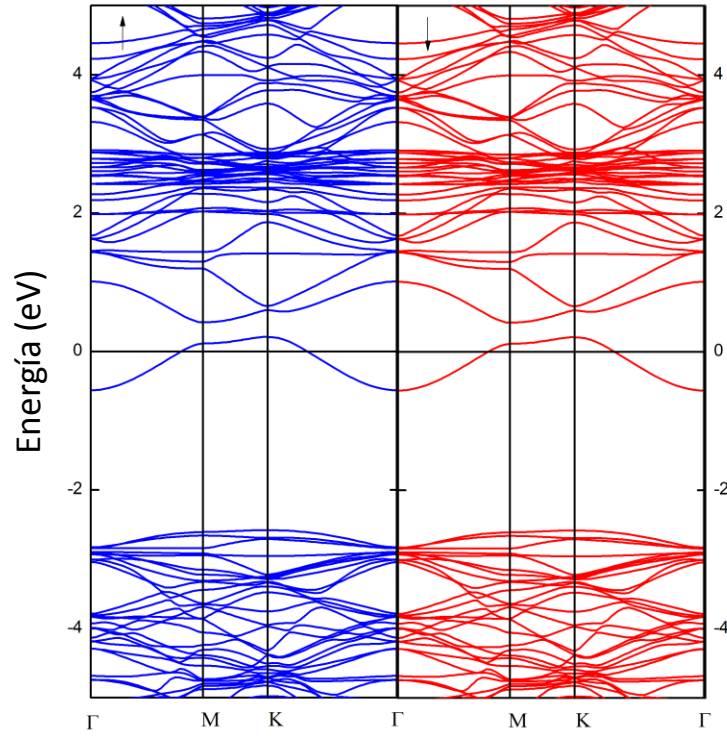


Figura 4.33. Estructura de bandas del GaN-H con 3.03% de H con acople ferromagnético.

Para determinar la estabilidad de este sistema calculamos la energía de adsorción y energía de formación del H en la superficie del g-GaN. La adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas son atrapados por una superficie, en nuestro caso se adsorbió un átomo de H en una monocapa de nitruro de galio. La energía de adsorción nos mide la cantidad de calor necesaria para la formación del enlace entre el adsorbato (H) y la superficie adsorbente (g-GaN).

Para el cálculo de la energía de adsorción se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_{ad} = E_{tot}^{sistema} - E_{tot}^{limpia}[g - GaN] - E_{tot}[ads] \quad (4.4)$$

Donde  $E_{tot}^{sistema}$  representa la energía total de la supercelda con el defecto,  $E_{tot}^{limpia}[g - GaN]$  representa la energía total de la supercelda limpia,  $E_{tot}[ads]$  es la energía total del átomo de hidrógeno aislado.

La energía de formación para la adsorción de H se definió de la siguiente manera:

$$E^f = E_{\text{tot}}^{\text{sistema}} - E_{\text{tot}}^{\text{limpia}}[g - \text{GaN}] - \sum_i n_i \mu_i \quad (4.5)$$

En la ecuación (4.5),  $E_{\text{tot}}^{\text{sistema}}$  es la energía total de la supercelda con el defecto,  $E_{\text{tot}}^{\text{limpia}}[g - \text{GaN}]$  es la energía total de una supercelda limpia de  $g - \text{GaN}_{[\text{limpia}]}$ ;  $n_i$  nos indica el numero de átomos de tipo  $i$  que se agregan a la supercelda creando el defecto,  $\mu_i$  corresponde el potencial químico del H que corresponde a la energía total del átomo aislado de H.

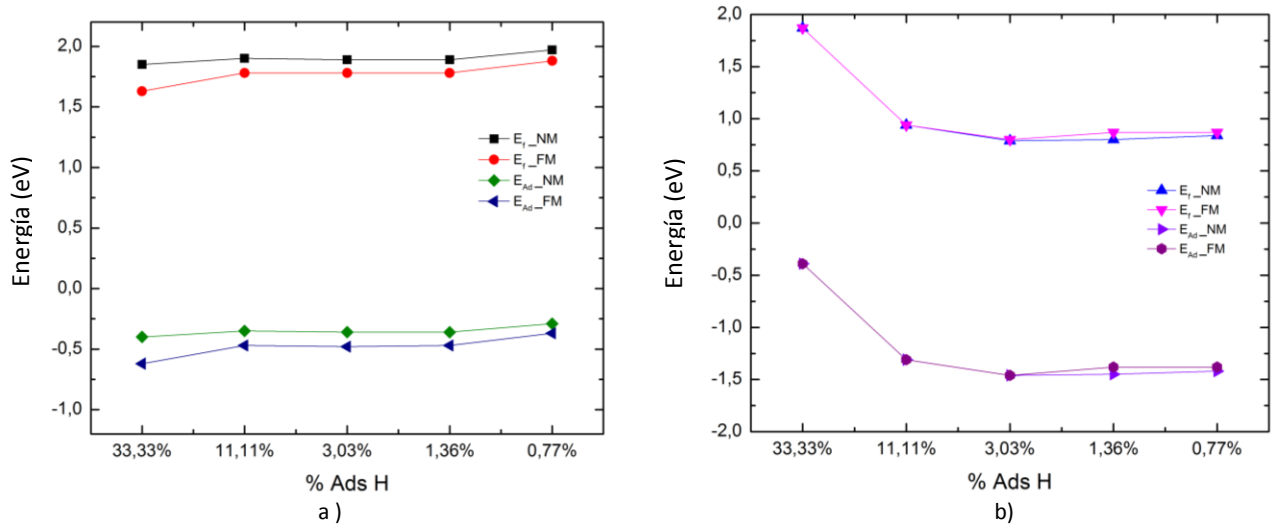


Figura 4.34. Energía de formación y Energía de Adsorción en función del porcentaje de adsorción de a) H en posición de Ga y b) H en posición de N.

En la Figura 4.34. Se presenta la información de las energías de adsorción y formación en función de la concentración de H. Podemos concluir que la adsorción de H en la parte superior del N es más estable en su formación al tener una energía de formación y energía de adsorción menor al sistema H-GaN. La Figura 4.34 (a), muestra el sistema ferromagnético más estable que el no magnético, para el caso de la adsorción de H en la posición del Ga.

Desde los resultados de la energía de adsorción, se concluye que el átomo de H se adsorbe exotérmicamente sobre el sustrato de g-GaN, lo anterior debido a los valores negativos de dicha energía. Para la adsorción de H encima de N se presenta una energía de adsorción más baja mostrando así una mayor estabilidad y fuerza de este enlace (H-N) al reducir la distancia del enlace ( $d_{ads}$ ) como se observa en la tabla 5.

Finalmente, la energía de adsorción del enlace H-N presenta un valor promedio de  $-1.38\text{eV}$ , comparable con  $-0.97\text{eV}$ [54] de energía de adsorción de un nanotubo de nitruro de aluminio con el H encima del N. La adsorción del H encima del Al del nanotubo de aluminio con energía de adsorción de es  $-0.52\text{eV}$ [54], cercano al promedio cuando se realizó la adsorción de H encima del Ga el cual fue de  $-0.48\text{eV}$ .

## 5 CONCLUSIONES

En esta tesis se realizaron los estudios teóricos de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la fase grafeno del nitruro de galio utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). A la monocapa de g-GaN le realizamos defectos como vacancias de Ga y N con diferentes estados de carga, como la adsorción de H encima del Ga y N con diferentes concentraciones para sistemas no magnético y ferromagnético. El principal objetivo del trabajo es identificar y analizar las propiedades electrónicas y magnéticas presentadas por la g-GaN al realizarle vacancias y adsorciones.

Para ello se describió el cambio energético en la formación de los defectos en el sistema g-GaN, utilizando un cálculo computacional de primeros principios. Se encuentra que las longitudes de enlace Ga-Ga (o N-N) alrededor de la vacancia aumento para las vacancias de galio y disminuyeron para las de nitrógeno con respecto a la distancia de la red sin vacancia. Los niveles de defectos inducidos por las vacancias son los responsables del momento magnético total en el g-GaN, generando un momento magnético localizado en los átomos de nitrógeno para las vacancias de galio o deslocalizado en la red para las vacancias de nitrógeno.

Los diferentes estados de carga hacen que los niveles de defectos varíen en su energía debido a la interacción coulombiana de estos estados al agregar o quitar electrones al sistema. Las vacancias de nitrógeno ( $V_N$ ) son el defecto dominante en g-GaN al tener una energía de formación más baja que la vacancia de galio ( $V_{Ga}$ ). Además, en el w-GaN las vacancias de galio ( $V_{Ga}$ ) tienen una energía de formación más alta que las de nitrógeno ( $V_N$ ), sin embargo se ha logrado crecer de forma experimental la ( $V_{Ga}$ ).

En este estudio las propiedades estructurales y electrónicas de la adsorción de H en la monocapa hexagonal de nitruro de galio (g-GaN) tanto sobre el catión Ga (H-GaN) como sobre el anión N (GaN-H) para diferentes

concentraciones de H (33.33%, 11.11%, 3.03%, 1.36% y 0.77%). Se encontró que las distancias N-N alrededor del átomo de Ga que absorbió el H (H-GaN) se mantuvieron aproximadamente igual que la celda limpia. Contrariamente, las distancias Ga-Ga alrededor del átomo de N que adsorbió el H (GaN-H) aumentaban a medida que se disminuía el porcentaje de adsorción de H.

Las configuraciones GaN-H son las más estables al presentar una energía de formación más baja, aunque el sistema ferromagnético con un átomo de H encima del Ga presentó un momento magnético total debido a la banda de defecto inducida que se observa en la estructura de bandas, que puede ser aprovechado para aplicaciones de espintrónica. Este magnetismo se encuentra localizado principalmente en los primeros y segundos vecinos en los en los átomos de N alrededor del átomo de Ga donde se realizó la adsorción. A medida que modificamos la concentración de H en H-GaN podemos controlar la brecha de energía prohibida del material según los objetivos deseados. Se espera que los resultados de este estudio contribuyan tanto al análisis de vacancias y a la adsorción de H sobre g-GaN como al diseño de posibles dispositivos en campos de la electrónica y espintrónica.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. S. Cologne, *La nanotecnología Innovaciones para el mundo del mañana*. 2004.
- [2] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci, "Silicon and III-V compound nanotubes: Structural and electronic properties," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 7, pp. 1–10, 2005.
- [3] P. B. Albeiro, "De la ' Paradoja de la Productividad ' y la Ley de Moore al Papel de las TIC en el Aumento de la Productividad de Company and Nation Production Enhancement : From ' Productivity Paradox ' and Moore ' s Law To the Role of ICT," vol. 10, pp. 51–59, 2014.
- [4] S. Nakamura, "Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes (Nobel Lecture)," *Ann. Phys.*, vol. 527, no. 5–6, pp. 335–349, 2015.
- [5] H. Morkoc, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, vol. 1. 2009.
- [6] K. S. Novoselov, "Two dimensional atomic crystals," *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, vol. 102, pp. 10451–10453, 2005.
- [7] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [8] A. C. Ferrari *et al.*, "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems," *Nanoscale*, vol. 7, no. 11, pp. 4598–4810, 2014.
- [9] E. Kan, Z. Li, and J. Yang, "Graphene Nanoribbons: Geometric, Electronic, and Magnetic Properties," *Phys. Appl. Graphene - Theory*, pp. 331–348, 2011.
- [10] M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions," *Mater. Today*, vol. 10, no. 1–2, pp. 20–27, 2007.
- [11] W.-Z. Xiao, B. Meng, H.-Q. Xu, Q. Chen, and L.-L. Wang, "Electronic and magnetic properties in Mn-doped IIIA-nitride monolayers," *Phys. Status Solidi*, vol. 253, no. 10, pp. 2001–2008, 2016.
- [12] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, "Graphene spintronics," *Nat Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 794–807, 2014.
- [13] K. Shavanova *et al.*, "Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 2, pp. 1–23, 2016.
- [14] D. C. Camacho-Mojica and F. López-Urías, "GaN Haeckelite Single-



- Layered Nanostructures: Monolayer and Nanotubes,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 111, p. 17902, 2015.
- [15] Q. Chen, H. Hu, X. Chen, and J. Wang, “Tailoring band gap in GaN sheet by chemical modification and electric field: Ab initio calculations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 5, pp. 2009–2012, 2011.
- [16] C. Xia, Y. Peng, S. Wei, and Y. Jia, “The feasibility of tunable p-type Mg doping in a GaN monolayer nanosheet,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 20, pp. 7720–7725, 2013.
- [17] A. Onen, D. Kecik, E. Durgun, and S. Ciraci, “GaN: From three- to two-dimensional single-layer crystal and its multilayer van der Waals solids,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 93, no. 8, pp. 1–11, 2016.
- [18] Z. Y. Al Balushi *et al.*, “Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation,” *Nat. Mater.*, vol. 1, no. August, pp. 1–8, 2016.
- [19] A. Hirohata *et al.*, “Roadmap for Emerging Materials for Spintronic Device Applications,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 10, 2015.
- [20] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, and P. Jena, “Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 1–7, 2010.
- [21] B. Xu, J. Yin, Y. D. Xia, X. G. Wan, and Z. G. Liu, “Ferromagnetic and antiferromagnetic properties of the semihydrogenated SiC sheet,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 14, 2010.
- [22] Y. Ding *et al.*, “First-principles study of half-metallicity in semi-hydrogenated BC<sub>3</sub>, BC<sub>5</sub>, BC<sub>7</sub>, and B-doped graphone sheets,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 190, 2011.
- [23] P. Mallet, M. Moaied, C. Salgado, M. M. Ugeda, and J. Veuillen, “orbital from the p-graphene system; this removal creates a single p-state at the Fermi energy (E<sub>F</sub>),” *Science (80-. )*, vol. 845, 2016.
- [24] B. Huang and H. Lee, “Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride : A first-principles calculation,” vol. 245406, pp. 1–8, 2012.
- [25] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 4, p. 503, 1996.
- [26] T. Mattila and R. M. Nieminen, “Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 15, pp. 9571–9576, 1997.
- [27] J. Buckeridge *et al.*, “Determination of the nitrogen vacancy as a shallow compensating center in GaN doped with divalent metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 1, pp. 1–6, 2015.

- [28] Q. Zhao, Z. Xiong, Z. Qin, L. Chen, N. Wu, and X. Li, "Tuning magnetism of monolayer GaN by vacancy and nonmagnetic chemical doping," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 91, pp. 1–6, 2016.
- [29] J. Kohanoff, "Solids and Molecules : Theory and Calculations for Solids and MOLECULES ;," 2006.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 5, pp. 1912–1919, 1964.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, 1965.
- [32] M. Probert, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, by Richard M. Martin," *Contemp. Phys.*, vol. 52, no. 1, pp. 77–77, 2011.
- [33] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990.
- [34] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, "Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 16, pp. 10142–10153, 1993.
- [35] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [36] J. Elsner, "Surfaces and Extended Defects in Wurtzite GaN," *Diss 1998*, no. September, p. 107, 1998.
- [37] C. Freysoldt *et al.*, "First-principles calculations for point defects in solids," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 253–305, 2014.
- [38] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, "Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 446–452, 2014.
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller, "VASP the Guide," *Comput. Physics, Fac. Physics, Univ. ...*, 2012.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply:," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 4, p. 891, 1998.
- [41] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "'special points for Brillouin-zone integrations'-a reply," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.
- [42] M. Methfessel and A. T. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 6, pp. 3616–3621, 1989.
- [43] D. Tománek, "Interfacing graphene and related 2D materials with the 3D world," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 13, p. 133203, 2015.

- [44] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [45] J. Wang and Y. Zhang, "Topologic connection between 2-D layered structures and 3-D diamond structures for conventional semiconductors," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, p. 24660, 2016.
- [46] W. Hu and J. Yang, "First-principles study of two-dimensional van der Waals heterojunctions," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 112, pp. 518–526, 2016.
- [47] Z. Y. Al Balushi *et al.*, "The impact of graphene properties on GaN and AlN nucleation," *Surf. Sci.*, vol. 634, pp. 81–88, 2015.
- [48] D. Xu, H. He, R. Pandey, and S. P. Karna, "Stacking and electric field effects in atomically thin layers of GaN," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 34, p. 345302, 2013.
- [49] H. Zhang, Y. N. Zhang, H. Liu, and L. M. Liu, "Novel heterostructures by stacking layered molybdenum disulfides and nitrides for solar energy conversion," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 37, pp. 15389–15395, 2014.
- [50] J. L. Lyons and C. G. Van de Walle, "Computationally predicted energies and properties of defects in GaN," *npj Comput. Mater.*, vol. 3, no. 1, p. 12, 2017.
- [51] K. Chow *et al.*, "Publisher's Note: Intrinsic defects in GaN. I. Ga sublattice defects observed by optical detection of electron paramagnetic resonance [Phys. Rev. B 69, 045207 (2004)]," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 8, pp. 1–9, 2004.
- [52] G. Herzberg and K. P. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. 1979.
- [53] W. Z. Xiao, L. L. Wang, L. Xu, Q. Wan, A. L. Pan, and H. Q. Deng, "Ferromagnetic and metallic properties of the semihydrogenated GaN sheet," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 248, no. 6, pp. 1442–1445, 2011.
- [54] S. H. Lim and J. Lin, "Ab initio study of the hydrogen chemisorption of single-walled aluminum nitride nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 466, no. 4–6, pp. 197–204, 2008.
- [55] R. González, W. López-Pérez, Á. González-García, M. G. Moreno-Armenta, and R. González-Hernández, "Vacancy charged defects in two-dimensional GaN," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 1049–1055, 2018.

## 7 PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

### Publicaciones

**2018** Roberto González-Ariza, William López-Pérez, Álvaro González-García, Ma. Guadalupe Moreno-Armenta, and Rafael González-Hernández, “Vacancy charged defects in two-dimensional GaN,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 1049–1055, 2018.

**2018** Roberto González-Ariza, Oscar Martinez-Castro, William López-Pérez, Álvaro González-García, and Rafael González-Hernández, “Hydrogen adsorption on g-GaN: An ab-initio study,” En preparación.

### Presentaciones

**10/2018** Primer encuentro de maestrias y doctorados “Uninorte investiga”.  
Poster : Efectos de vacancias cargadas en un sistema GaN 2-D: Un cálculo de primeros principios